

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 304**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04	(2006.01) H01M 8/1053	(2006.01)
H01M 8/06	(2006.01) H01M 8/1067	(2006.01)
H01M 8/08	(2006.01) H01M 8/1018	(2006.01)
H01M 8/18	(2006.01) H01M 8/10	(2006.01)
H01M 10/42	(2006.01)	
H01M 8/04276	(2006.01)	
H01M 8/083	(2006.01)	
H01M 16/00	(2006.01)	
H01M 8/04186	(2006.01)	
H01M 4/90	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2017** **PCT/US2017/028191**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017** **WO17189282**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2017** **E 17790123 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2023** **EP 3449522**

54 Título: **Celdas de equilibrado electroquímico de tres cámaras para modificación simultánea del estado de carga y acidez dentro de una batería de flujo**

30 Prioridad:

29.04.2016 US 201615143344

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2024

73 Titular/es:

LOCKHEED MARTIN ENERGY, LLC (100.0%)
6801 Rockledge Drive
Bethesda, MD 20817, US

72 Inventor/es:

PIJPERS, JOSEPH JOHANNES HENRICUS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 963 304 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celdas de equilibrado electroquímico de tres cámaras para modificación simultánea del estado de carga y acidez dentro de una batería de flujo

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 No aplicable.

Declaración sobre la investigación o desarrollo patrocinado federalmente

No aplicable.

Campo

10 La presente divulgación se refiere en general al almacenamiento de energía y, más específicamente, a celdas de equilibrio electroquímico para baterías de flujo y métodos para su uso.

Antecedentes

15 Se han propuesto ampliamente sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos, tales como baterías, supercondensadores y similares, para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala. Para este fin se han considerado diversos diseños de baterías, incluidas baterías de flujo. En comparación con otros tipos de sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos, las baterías de flujo pueden resultar ventajosas, especialmente para aplicaciones a gran escala, debido a su capacidad para desacoplar los parámetros de densidad de potencia y densidad de energía entre sí.

20 Las baterías de flujo generalmente incluyen materiales activos negativos y positivos en soluciones electrolíticas correspondientes, que fluyen por separado a través de caras opuestas de una membrana o separador en una celda electroquímica que contiene electrodos negativos y positivos. La batería de flujo se carga o descarga mediante reacciones electroquímicas de los materiales activos que se producen dentro de las dos medias celdas. Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "material activo", "material electroactivo", "material redox-activo" o variantes de los mismos se referirán como sinónimos a un material que sufre un cambio de estado de oxidación durante el funcionamiento de una batería de flujo o un sistema de almacenamiento de energía electroquímico similar (es decir, durante la carga o descarga).

25 Aunque las baterías de flujo son muy prometedoras para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, a menudo se han visto afectadas por un rendimiento de almacenamiento de energía subóptimo (por ejemplo, eficiencia energética de ida y vuelta) y un ciclo de vida limitado, entre otros factores. A pesar de significativos esfuerzos de investigación, todavía no se han desarrollado tecnologías de baterías de flujo comercialmente viables. A continuación se analizan ciertas cuestiones que conducen a un rendimiento deficiente del almacenamiento de energía, un ciclo de vida limitado y otros factores que degradan el rendimiento.

30 La oxidación y reducción equilibradas de los materiales activos dentro de cada media celda de una batería de flujo son reacciones electroquímicas deseables, ya que estas reacciones contribuyen al funcionamiento adecuado de la batería de flujo durante los ciclos de carga y descarga. Estas reacciones pueden denominarse en el presente documento "reacciones productivas". También pueden ocurrir reacciones parásitas indeseables dentro de una o ambas medias celdas de baterías de flujo y sistemas electroquímicos relacionados. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "reacción parásita" se referirá a cualquier reacción electroquímica secundaria que tenga lugar junto con reacciones productivas.

35 Las reacciones parásitas pueden implicar un componente de una solución electrolítica que no es el material activo. Las reacciones electroquímicas de un material activo que hacen que el material activo sea incapaz de sufrir oxidación y reducción reversibles también pueden considerarse de naturaleza parásita. Las reacciones parásitas que ocurren comúnmente en soluciones acuosas de electrolitos son la reducción de agua a hidrógeno en el electrodo negativo y/o la oxidación de agua a oxígeno en el electrodo positivo. Además, las reacciones parásitas en soluciones acuosas de electrolitos pueden cambiar el pH de la solución de electrolito, lo que puede desestabilizar el material activo en algunos casos. El desprendimiento de hidrógeno en una solución de electrolito negativo, por ejemplo, puede elevar el pH al consumir protones y formar iones de hidróxido. En soluciones de electrolitos no acuosas, el disolvente del electrolito se puede oxidar o reducir de manera similar en un proceso de reacción parásita no deseada. Además, en soluciones de electrolitos tanto acuosas como no acuosas, los materiales de los electrodos y otros componentes de la celda también pueden sufrir reacciones parásitas (por ejemplo, corrosión del carbono o del metal, oxidación del separador o similares) en algunos casos.

50 La descarga que surge de reacciones parásitas también puede disminuir la eficiencia operativa y otros parámetros de rendimiento de las baterías de flujo. En el caso de una reacción parásita que se produce preferentemente en una media celda sobre la otra, puede producirse un desequilibrio en el estado de carga entre las soluciones de electrolitos negativas y positivas. El término "estado de carga" (SOC) es un término de almacenamiento de energía electroquímica

bien entendido que se referirá en el presente documento a las cantidades relativas de especies reducidas y oxidadas en un electrodo dentro de una media celda determinada de un sistema electroquímico. El desequilibrio de carga entre las soluciones de electrolitos de una batería de flujo puede provocar limitaciones en el transporte de masa en uno de los electrodos, lo que reduce la eficiencia operativa de ida y vuelta. Dado que el desequilibrio de carga puede aumentar con cada ciclo de carga y descarga completado, puede producirse una disminución cada vez mayor del rendimiento de una batería de flujo debido a reacciones parásitas. La generación parásita de hidrógeno en un electrodo negativo puede además provocar una carga insuficiente de la solución de electrolito negativo, lo que puede producir un estado de desequilibrio de carga. Además, el desprendimiento parásito de hidrógeno en una solución de electrolito negativo puede provocar una descarga parcial de la solución de electrolito negativo, alterando así aún más el estado del equilibrio de carga.

Los cambios de pH que acompañan a las reacciones parasitarias a menudo pueden ser difíciles de abordar. Pequeños cambios en las concentraciones de protones e iones hidróxido pueden producir cambios dramáticos en el pH, lo que puede ser problemático para algunos materiales activos. Sin formas adecuadas de abordar las fluctuaciones del pH, la vida útil de las soluciones de electrolitos puede verse comprometida significativamente. El ajuste del pH mediante la adición de un ácido o base extraño a una solución electrolítica puede ser aún más indeseable y problemático debido a los cambios que lo acompañan en la fuerza iónica y la concentración del material activo. Además, la adición de un ácido o base extraño a una velocidad suficiente para mantener una ventana de pH deseada en una solución electrolítica a veces puede resultar difícil, ya que las velocidades de las reacciones parásitas a menudo pueden ser muy variables. Dado que los cambios de pH resultantes de reacciones parásitas dentro de las soluciones de electrolitos pueden ser aditivos, los tampones pueden proporcionar sólo una protección temporal contra los cambios de pH hasta que se haya excedido la capacidad tampón.

Además, los enfoques convencionales para reequilibrar el estado de carga en baterías de flujo y otros sistemas electroquímicos no abordan los cambios de pH en las soluciones de electrolitos. Por el contrario, la simple adición de un ácido o base extraño a una solución electrolítica, u otros enfoques convencionales de equilibrio del pH, no abordan los problemas asociados con el desequilibrio del estado de carga. Como mínimo, los enfoques convencionales para abordar la variación del pH y el desequilibrio del estado de carga se realizan por separado, lo que puede aumentar uno o más costes de los bienes, el tamaño físico de un sistema de batería de flujo, el tiempo de inactividad asociado con el mantenimiento de una batería de flujo y/u otros costes operativos asociados.

En vista de lo anterior, serían muy deseables en la técnica estrategias de reequilibrio alternativas para baterías de flujo y sistemas electroquímicos relacionados. La presente divulgación satisface las necesidades anteriores y también proporciona ventajas relacionadas.

Técnica anterior relevante: WO 2015/048074 A1, US 2014/272483 A1 y XU T. "Development of bipolar membrane-based processes", DESALINATION, vol. 140, no. 3, 20 noviembre 2001, páginas 247-258.

Resumen

De acuerdo con la presente invención, las celdas de equilibrio electroquímico incluyen: una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara, y una membrana bipolar, una segunda membrana selectiva de cationes o un conjunto de electrodo de membrana que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara, se proporcionan, de acuerdo con la reivindicación independiente 1.

En algunas realizaciones, la presente divulgación proporciona sistemas de batería de flujo que contienen una primera media celda que contiene una primera solución de electrolito y una segunda media celda que contiene una segunda solución de electrolito. Tanto la primera media celda como la segunda media celda están en comunicación fluida con una celda de equilibrio electroquímico que incluye: una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara, y una membrana bipolar, una segunda membrana selectiva de cationes o un conjunto de electrodos de membrana que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara. La primera media celda está en comunicación fluida con la primera cámara y la segunda media celda está en comunicación fluida con la tercera cámara.

En otras diversas realizaciones, la presente divulgación proporciona métodos que incluyen: proporcionar una celda de equilibrio electroquímico que contiene una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara, y un conjunto de electrodo de membrana o una segunda membrana selectiva de cationes que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la primera cámara; introducir una segunda solución electrolítica que contiene un segundo material activo en la tercera cámara; introducir agua o una solución acuosa ácida en la segunda cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en ella, de modo que el segundo

electrodo sea un electrodo positivo y el primer electrodo sea un electrodo negativo; y convertir agua en oxígeno y protones en la segunda cámara y reducir el primer material activo en la primera cámara por debajo del potencial. Los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara. El conjunto de electrodo de membrana contiene una membrana selectiva de cationes y un catalizador de formación de oxígeno. Un catalizador de formación de oxígeno está dispuesto en la segunda cámara cuando una segunda membrana selectiva de cationes forma la segunda interfaz.

De acuerdo con la invención, la presente divulgación proporciona métodos que incluyen: proporcionar una celda de equilibrio electroquímico que contiene una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara, y una membrana bipolar que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la primera cámara; introducir una segunda solución electrolítica que contiene un segundo material activo en la tercera cámara; introducir una solución acuosa alcalina en la segunda cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en su interior, de modo que el segundo electrodo sea un electrodo positivo y el primer electrodo sea un electrodo negativo; y convertir iones de hidróxido en oxígeno y agua en la segunda cámara y reducir el primer material activo en la primera cámara bajo el potencial, mientras convierte agua en protones e iones de hidróxido en la membrana bipolar. Los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara y los iones de hidróxido migran a la segunda cámara, de acuerdo con las reivindicaciones independientes 11 y 14, respectivamente. En la segunda cámara está presente un catalizador de formación de oxígeno.

Lo anterior ha resumido de manera bastante amplia las características de la presente divulgación para que la descripción detallada que sigue pueda entenderse mejor. A continuación se describirán características y ventajas adicionales de la divulgación. Estas y otras ventajas y características resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente divulgación, y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a las siguientes descripciones que se tomarán junto con los dibujos adjuntos que describen realizaciones específicas de la divulgación, en los que:

La FIGURA 1 muestra un diagrama que demuestra las reacciones asociadas con la generación parásita de hidrógeno en la semicelda negativa de una batería de flujo ilustrativa;

La FIGURA 2 muestra un esquema de una batería de flujo ilustrativa que contiene una única celda electroquímica;

La FIGURA 3 muestra un diagrama de una celda de equilibrio electroquímico ilustrativa de la presente divulgación;

La FIGURA 4 muestra un diagrama de un sistema de batería de flujo ilustrativo en el que ambas medias celdas de una batería de flujo ejemplar están conectadas de manera fluida a la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3;

La FIGURA 5 muestra un diagrama de la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3 tras la introducción de una solución de electrolito positivo en la primera cámara de la celda, una solución de electrolito negativo en la tercera cámara de la celda y agua o una solución acuosa ácida a la segunda cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado;

La FIGURA 6 muestra un diagrama de la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3 tras la introducción de una solución de electrolito positivo en la primera cámara de la celda, una solución de electrolito negativo en la tercera cámara de la celda y una solución acuosa alcalina en la segunda cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado;

La FIGURA 7 muestra un gráfico ilustrativo de voltaje versus densidad de corriente para una solución de electrolito acuoso negativo tratada en condiciones de reequilibrio "de ácido" a 45 °C;

La FIGURA 8 muestra un gráfico ilustrativo de voltaje versus densidad de corriente para una solución de electrolito negativo tratada en condiciones de reequilibrio "alcalino" a 45 °C; y

Las FIGURAS 9 -11 muestran datos comparativos de una celda de equilibrio electroquímico operada en condiciones "ácidas" y alcalinas.

Descripción detallada

La presente divulgación está dirigida, en parte, a celdas de equilibrio electroquímico que pueden ajustar simultáneamente el pH y equilibrar el estado de carga en soluciones de electrolitos. La presente divulgación también está dirigida, en parte, a baterías de flujo en comunicación fluida con una celda de equilibrio electroquímico que puede ajustar simultáneamente el pH y equilibrar el estado de carga en soluciones de electrolitos. La presente divulgación

también está dirigida, en parte, a métodos para ajustar simultáneamente el pH y equilibrar el estado de carga en soluciones de electrolitos utilizando una celda de equilibrio electroquímico.

La presente divulgación puede entenderse más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción tomada en relación con las figuras y ejemplos adjuntos, todos los cuales forman parte de esta divulgación. Debe entenderse que esta divulgación no se limita a los productos, métodos, condiciones o parámetros específicos descritos y/o mostrados en el presente documento. Además, la terminología utilizada en el presente documento tiene como objetivo describir realizaciones particulares a modo de ejemplo únicamente y no pretende ser limitante a menos que se especifique lo contrario. De manera similar, a menos que se indique específicamente lo contrario, cualquier descripción aquí dirigida a una composición pretende hacer referencia a versiones sólidas y líquidas de la composición, incluidas soluciones y electrolitos que contienen la composición, y celdas electroquímicas, baterías de flujo y otros sistemas de almacenamiento de energía que contienen tales soluciones y electrolitos. Además, debe reconocerse que cuando la divulgación en el presente documento describe una celda electroquímica, batería de flujo u otro sistema de almacenamiento de energía, debe apreciarse que los métodos para operar la celda electroquímica, batería de flujo u otro sistema de almacenamiento de energía también están implícitamente descritos.

También se debe apreciar que ciertas características de la presente divulgación pueden describirse en el presente documento en el contexto de realizaciones separadas para fines de claridad, pero también pueden proporcionarse en combinación entre sí en una única realización. Es decir, a menos que sea obviamente incompatible o específicamente excluida, cada realización individual se considera combinable con cualquier otra realización y se considera que la combinación representa otra realización distinta. Por el contrario, diversas características de la presente divulgación que se describen en el contexto de una única realización en aras de la brevedad también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Finalmente, si bien una realización particular puede describirse como parte de una serie de etapas o parte de una estructura más general, cada etapa o subestructura también puede considerarse una realización independiente en sí misma.

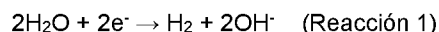
A menos que se indique lo contrario, debe entenderse que cada elemento individual en una lista y cada combinación de elementos individuales en esa lista debe interpretarse como una realización distinta. Por ejemplo, se debe interpretar que una lista de realizaciones presentadas como "A, B o C" incluye las realizaciones "A", "B", "C", "A o B", "A o C", "B o C", o "A, B o C".

En la presente divulgación, las formas singulares de los artículos "un", "uno, una" y "el, la" también incluyen las referencias plurales correspondientes, y la referencia a un valor numérico particular incluye al menos ese valor particular, a menos que el contexto indica claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un material" es una referencia a al menos uno de dichos materiales y equivalentes de los mismos.

En general, el uso del término "aproximadamente" indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante la materia objeto divulgada y debe interpretarse de una manera dependiente del contexto con base en la funcionalidad. En consecuencia, un experto en la técnica podrá interpretar un grado de variación caso por caso. En algunos casos, el número de cifras significativas utilizadas al expresar un valor particular puede ser una técnica representativa para determinar la variación permitida por el término "aproximadamente". En otros casos, las gradaciones de una serie de valores pueden usarse para determinar el rango de variación permitido por el término "aproximadamente". Además, todos los rangos en la presente divulgación son inclusivos y combinables, y las referencias a valores establecidos en rangos incluyen todos los valores dentro de ese rango.

Como se analizó anteriormente, los sistemas de almacenamiento de energía que sean operables a gran escala manteniendo al mismo tiempo valores de eficiencia altos pueden ser extremadamente deseables. Las baterías de flujo han generado un gran interés a este respecto, pero aún queda un margen considerable para mejorar sus características operativas. Las reacciones parásitas son un factor que puede comprometer la eficiencia operativa de las baterías de flujo. Los tipos de reacciones parásitas que pueden ocurrir en las baterías de flujo incluyen, por ejemplo, la generación de hidrógeno y la oxidación por oxígeno. La generación de hidrógeno en la solución de electrolitos negativos de las baterías de flujo puede ser especialmente problemática debido a los cambios de pH y al desequilibrio del estado de carga que acompaña a esta reacción parásita.

La reacción parásita del desprendimiento de hidrógeno en la media celda negativa de una batería de flujo puede ocurrir como se muestra a continuación en la Reacción 1 a continuación.



Durante condiciones de carga ideales, toda la corriente que pasa a través de la batería de flujo carga los materiales activos en las soluciones de electrolitos negativos y positivos. Sin embargo, cuando ocurre la Reacción 1, una fracción de la corriente se dirige al desprendimiento de hidrógeno, sin cargar el material activo en la solución de electrolito negativo. Como resultado, al final del ciclo de carga, el estado de carga de la solución de electrolito negativo es menor que el de la solución de electrolito positivo, asumiendo que no se produjeron reacciones parásitas en la solución de electrolito positivo. Tras la generación de iones de hidrógeno e hidróxido en la media celda negativa de la batería de flujo, el pH de la solución de electrolito negativo puede aumentar, como se analizó anteriormente. Se produce una

oxidación correspondiente del material activo en la semicelda positiva junto con la reacción parásita negativa, junto con la migración de cationes a la solución de electrolito negativo para compensar la carga de los iones de hidróxido generados, lo que lleva a un estado de desequilibrio de carga. Simultáneamente con este proceso se produce también la reducción del material activo en la solución de electrolito negativo. La FIGURA 1 muestra un diagrama que demuestra las reacciones asociadas con la generación parásita de hidrógeno en la media celda negativa de una batería de flujo ilustrativa. Como se muestra en la FIGURA 1, los cationes libres (por ejemplo, K^+ u otros iones de metales alcalinos) del complejo de hexacianuro de hierro oxidado en la media celda positiva de la batería de flujo 1 migran a través del separador 20 para contrarrestar la carga negativa asociada con los iones de hidróxido en la solución de electrolito negativo y/o el aumento de carga asociado con el material activo reducido. Aunque la FIGURA 1 ha mostrado un complejo de hexacianuro de hierro como un material activo específico que sufre oxidación en la semicelda positiva de la batería de flujo 1, se debe reconocer que dicha divulgación es ejemplar y no limitante para que la secuencia de reacciones pueda ser mejor entendida. En aras de la claridad, la reducción concurrente del material activo en la solución de electrolito negativo no se muestra en la FIGURA 1. Como se analiza más adelante, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden remediar el cambio de pH resultante en la solución de electrolito negativo mientras simultáneamente abordan el estado resultante del desequilibrio de carga entre las soluciones de electrolitos positivos y negativos.

Una clase particularmente atractiva de baterías de flujo utiliza complejos de coordinación como material activo en una o ambas soluciones electrolíticas. Como se usan en el presente documento, los términos "complejo de coordinación", "compuesto de coordinación" y "compuesto de metal-ligando" se referirán a cualquier compuesto que tenga un metal unido a uno o más ligandos a través de un enlace covalente. Si bien los complejos de coordinación pueden mejorar el rendimiento operativo de las baterías de flujo, pueden ser especialmente susceptibles a los cambios de pH, como se analiza más adelante.

Aunque las reacciones parásitas pueden ser indeseables para todos los tipos de baterías de flujo, los cambios de pH que acompañan al desprendimiento de hidrógeno pueden ser especialmente problemáticos para soluciones de electrolitos que contienen complejos de coordinación. A menudo, dichas sustancias pueden ser estables sólo dentro de una ventana de pH estrecha, y la generación de incluso pequeñas cantidades de protones o iones de hidróxido dentro de la solución electrolítica puede dar como resultado cambios bruscos de pH que pueden comprender la operatividad de una batería de flujo. Además, la regulación del pH de soluciones electrolíticas mediante la adición de un ácido o base externo puede ser problemática de gestionar debido a cambios en la fuerza iónica y/o disminución de la concentración del material activo. Si bien los tampones se pueden utilizar en algunos casos para prevenir cambios de pH, no se pueden usar en todos los casos y puede que no sea posible proporcionar suficiente capacidad tampón para mantener una solución de electrolito en condiciones utilizables durante su vida útil prevista.

Los enfoques convencionales para rectificar un estado de desequilibrio de carga entre dos soluciones de electrolitos implican reducir cualquiera de 1) el material activo en una solución de electrolito positivo o 2) el material activo en una solución de electrolito negativo dentro de una celda de equilibrio electroquímico de dos cámaras, de este modo, las dos soluciones de electrolitos vuelven a estar en equilibrio entre sí. La oxidación del agua se realiza en ambos enfoques en la cámara opuesta a aquella donde tiene lugar la modificación del material activo. Ambos enfoques tienen limitaciones importantes, como se analiza más adelante.

En un enfoque de reequilibrio, el agua se oxida a oxígeno y protones en una cámara de una celda de equilibrio electroquímico de dos cámaras bajo la influencia de un catalizador de óxido de iridio asociado con un conjunto de electrodo de membrana. Un material activo en la solución de electrolito positivo, tal como un complejo de hexacianuro de hierro, sufre una reducción en una semirreacción correspondiente dentro de la otra cámara de la celda de equilibrio electroquímico de dos cámaras. Los protones generados por la oxidación del agua pueden migrar a través del conjunto de electrodos de membrana para compensar el aumento de carga negativa en el material activo reducido en la solución de electrolito positivo. Aunque este enfoque de reequilibrio puede ocurrir a voltajes bajos de alrededor de 1 V y puede devolver la solución de electrolito positivo al equilibrio de carga con la solución de electrolito negativo, no hace nada para abordar el cambio de pH que ocurrió inicialmente en la solución de electrolito negativo. Una desventaja adicional de este enfoque es que se puede desprender hidrógeno adicional dentro de la propia celda de equilibrio electroquímico, dependiendo del grado de polarización del electrodo.

En otro enfoque de reequilibrio, el agua puede oxidarse nuevamente a oxígeno y protones en una cámara de una celda de equilibrio electroquímico de dos cámaras bajo la influencia de un catalizador de óxido de iridio asociado con un conjunto de electrodo de membrana. En este caso, un material activo en la solución de electrolito negativo, tal como un complejo de metal de transición (por ejemplo, un complejo de catecolato de metal de transición), sufre una reducción en una semirreacción correspondiente dentro de la otra cámara de la celda de equilibrio electroquímico de dos cámaras. Los protones generados por la oxidación del agua pueden volver a migrar a través del conjunto de electrodos de membrana para compensar el aumento de carga negativa en el material activo reducido. Aunque tanto el pH como el estado de carga de la solución de electrolito negativo pueden abordarse en este enfoque de reequilibrio, también puede ser problemático debido a los altos voltajes de funcionamiento (~ 3 V) necesarios para reducir con éxito el material activo en la solución de electrolito negativo. Estos altos voltajes de funcionamiento pueden dar lugar a costes operativos excesivos y otras dificultades. Además, altos voltajes operativos de esta magnitud pueden dar como resultado la generación de hidrógeno dentro de la propia celda de equilibrio electroquímico.

Dados los problemas generales asociados con la modificación del pH y el estado de carga dentro de las soluciones de electrolitos, el presente inventor descubrió enfoques de reequilibrio alternativos que pueden lograr una modificación simultánea del pH y el estado de carga en ambas soluciones de electrolitos de una batería de flujo simultáneamente. Es decir, el inventor descubrió que al utilizar una celda de equilibrio electroquímico de tres cámaras y procesar ambas soluciones de electrolitos a través de la celda de equilibrio electroquímico al mismo tiempo, el ajuste simultáneo del pH y el estado de carga se pueden realizar. Ventajosamente, tal enfoque puede afectar tanto a una disminución del pH en la solución de electrolito negativo como a una reducción del material activo en la solución de electrolito positivo, compensando así directamente los dos efectos perjudiciales principales que resultan de la generación parásita de hidrógeno. Ventajosamente, tales estrategias de modificación pueden tener lugar sin la adición de un ácido o base extraño a la celda de equilibrio electroquímico. Además, se pueden utilizar voltajes operativos bajos, evitando así problemas asociados con el consumo excesivo de energía y la posible generación de hidrógeno adicional en la celda de equilibrio electroquímico. Por lo tanto, la utilización de una celda de equilibrio electroquímico de tres cámaras de la presente divulgación puede proporcionar las ventajas discutidas anteriormente para las celdas de equilibrio electroquímico de dos cámaras sin las desventajas asociadas de cualquiera de las configuraciones de celda de dos cámaras. La arquitectura de la celda de tres cámaras y otros detalles relacionados con su funcionamiento se discutirán con más detalle a continuación.

Antes de discutir más a fondo las estrategias de equilibrio descubiertas por el presente inventor, a continuación se describirán con mayor detalle configuraciones ilustrativas de baterías de flujo y sus características operativas. A diferencia de las tecnologías de baterías típicas (por ejemplo, iones de litio, hidruro metálico de níquel, plomo-ácido y similares), donde los materiales activos y otros componentes se alojan en un solo conjunto, las baterías de flujo transportan (por ejemplo, mediante bombeo) materiales de almacenamiento de energía activos redox desde tanques de almacenamiento a través de una pila electroquímica que contiene una o más celdas electroquímicas. Esta característica de diseño desacopla la potencia del sistema de almacenamiento de energía eléctrica de la capacidad de almacenamiento de energía, lo que permite una considerable flexibilidad de diseño y optimización de costes. La FIGURA 2 muestra un esquema de una batería de flujo ilustrativa que contiene una única celda electroquímica. Aunque la FIGURA 2 muestra una batería de flujo que contiene una celda electroquímica única, se conocen enfoques para combinar múltiples celdas electroquímicas entre sí y se analizan a continuación.

Como se muestra en la FIGURA 2, el sistema de batería de flujo 1 incluye una celda electroquímica que presenta un separador 20 entre los dos electrodos 10 y 10' de la celda electroquímica. Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "separador" y "membrana" se referirán a un material iónicamente conductor y eléctricamente aislante dispuesto entre los electrodos positivo y negativo de una celda electroquímica. Los electrodos 10 y 10' están formados a partir de un material conductor adecuado, tal como metal, carbono, grafito y similares, y los materiales para dos pueden ser iguales o diferentes. Aunque la FIGURA 2 ha mostrado los electrodos 10 y 10' separados del separador 20, los electrodos 10 y 10' también pueden disponerse en contacto con el separador 20 en realizaciones más particulares, o puede interponerse un material poroso entre los dos.

La bomba 60 afecta al transporte del primer material activo 30 desde el tanque 50 a la celda electroquímica. La batería de flujo también incluye adecuadamente un segundo tanque 50' que contiene un segundo material activo 40. El segundo material activo 40 puede ser el mismo material que el primer material activo 30, o puede ser diferente. La segunda bomba 60' puede afectar el transporte del segundo material activo 40 a la celda electroquímica. También se pueden usar bombas para afectar el transporte de materiales activos 30 y 40 desde la celda electroquímica de regreso a los tanques 50 y 50' (no mostrados en la FIGURA 2). Otros métodos para afectar el transporte de fluidos, tales como sifones, por ejemplo, también pueden transportar adecuadamente el primer y segundo materiales activos 30 y 40 dentro y fuera de la celda electroquímica. También se muestra en la FIGURA 2 la fuente de energía o carga 70, que completa el circuito de la celda electroquímica y permite al usuario recolectar o almacenar electricidad durante su operación.

Debe entenderse que la FIGURA 2 representa una configuración específica, no limitante, de una batería de flujo particular. En consecuencia, las baterías de flujo consistentes con el espíritu de la presente divulgación pueden diferir en diversos aspectos con respecto a la configuración de la FIGURA 2. Como ejemplo, un sistema de batería de flujo puede incluir uno o más materiales activos que sean sólidos, gases y/o gases disueltos en líquidos. Los materiales activos pueden almacenarse en un tanque, en un recipiente abierto a la atmósfera o simplemente ventilarse a la atmósfera.

Las baterías de flujo ilustrativas descritas anteriormente se pueden colocar en comunicación fluida con una celda de equilibrio electroquímico de la presente divulgación, que ahora se describirá con mayor detalle. En diversas realizaciones, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden incluir una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara, y una membrana bipolar, una segunda membrana selectiva de cationes o un conjunto de electrodo de membrana que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y una tercera cámara.

En algunas realizaciones, el primer electrodo puede ser un electrodo negativo y el segundo electrodo puede ser un electrodo positivo. Tal como se usan en el presente documento, los términos "electrodo negativo" y "electrodo positivo"

son electrodos definidos entre sí, de manera que el electrodo negativo opera o está diseñado o destinado a operar a un potencial más negativo que el electrodo positivo (y viceversa), independientemente de los potenciales reales a los que operan, tanto en ciclos de carga como de descarga. El electrodo negativo puede o no funcionar realmente o estar diseñado o destinado a funcionar a un potencial negativo con respecto a un electrodo de hidrógeno reversible.

5 Mantener el primer electrodo como electrodo negativo y el segundo electrodo como electrodo positivo puede permitir que se produzca la oxidación del agua o de los iones hidróxido junto con la reducción del material activo en una solución de electrolito positivo, como se analiza más adelante.

Como se usa en el presente documento, el término "conjunto de electrodo de membrana" se referirá a una estructura en capas que contiene una membrana selectiva de iones y un catalizador. La membrana selectiva de iones puede ser
10 una membrana selectiva de cationes en algunas realizaciones o una membrana selectiva de aniones en otras realizaciones. En realizaciones más particulares, un conjunto de electrodo de membrana adecuado para formar la segunda interfaz en las celdas de equilibrio electroquímico divulgadas en el presente documento puede incluir una membrana selectiva de cationes y un catalizador de formación de oxígeno. A continuación se analiza con más detalle más información sobre configuraciones de celdas en las que está presente un conjunto de electrodos de membrana.

15 Como se utiliza en el presente documento, el término "membrana bipolar" se referirá a una membrana de intercambio iónico no porosa que tiene dos capas de intercambio iónico con cargas opuestas superpuestas y en contacto entre sí. En realizaciones más particulares, la membrana bipolar puede incluir un primer material de intercambio iónico que es sustancialmente permeable hacia aniones (es decir, una membrana de intercambio aniónico) y un segundo material de intercambio iónico que es sustancialmente permeable hacia cationes (es decir, una membrana de intercambio catiónico). El primer material de intercambio iónico, a su vez, es sustancialmente impermeable a los cationes y el
20 segundo material de intercambio iónico es sustancialmente impermeable a los aniones. Más particularmente, una membrana bipolar puede incluir una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico que están dispuestas en una estructura en capas.

La FIGURA 3 muestra un diagrama de una celda de equilibrio electroquímico ilustrativa de la presente divulgación. Como se muestra en la FIGURA 3, la celda de equilibrio electroquímico 100 contiene la primera cámara 110, la
25 segunda cámara 120 y la tercera cámara 130. La tercera cámara 130 está dispuesta entre la primera cámara 110 y la segunda cámara 120. La primera, segunda y tercera cámaras 110, 120 y 130 tienen entradas correspondientes 111, 121 y 131 y salidas 112, 122 y 132 dependiendo de las mismas, que permiten introducir y retirar soluciones de electrolitos primera y segunda de una cámara apropiada de la celda de equilibrio electroquímico 100. Descripción
30 adicional de este efecto sigue a continuación. La primera cámara 110 contiene el primer electrodo 114 y la segunda cámara 120 contiene el segundo electrodo 124. Más particularmente, el primer electrodo 114 puede ser un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 puede ser un electrodo positivo. Los electrodos 114 y 124 permiten aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico 100 para afectar la oxidación del agua o de los iones de hidróxido para promover el pH y el ajuste del estado de carga dentro de la primera y segunda soluciones de electrolitos.
35 La primera solución de electrolito puede estar presente en la primera cámara 110, y la segunda solución de electrolito puede estar en la tercera cámara 130 de acuerdo con la divulgación en el presente documento. La segunda cámara 120 contiene agua, una solución acuosa ácida o una solución acuosa alcalina de acuerdo con la divulgación en el presente documento. En al menos algunas de las presentes realizaciones, al menos una de la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito dentro de la celda de equilibrio electroquímico es una solución de electrolito acuosa, tal como la que se recibe de una batería de flujo.
40

Continuando con la referencia a la FIGURA 3, la celda de equilibrio electroquímico 100 incluye una primera membrana selectiva de cationes en la primera interfaz 140 entre la primera cámara 110 y la tercera cámara 130, y un conjunto de electrodo de membrana, una segunda membrana selectiva de cationes, o una membrana bipolar en la segunda interfaz
45 150 entre la segunda cámara 120 y la tercera cámara 130. Como se indicó anteriormente, conjuntos de electrodos de membrana particulares pueden incluir una membrana de intercambio catiónico en su estructura en capas. Dado que los materiales activos basados en complejos de coordinación a menudo llevan una carga negativa general, el uso de una membrana de intercambio catiónico en la primera interfaz 140 puede permitir que el material activo sea retenido sustancialmente en su solución electrolítica original dentro de la primera cámara 110. De manera similar, la inclusión de una membrana de intercambio catiónico por sí misma, dentro de un conjunto de electrodo de membrana, o dentro
50 de una membrana bipolar en la segunda interfaz 150 puede evitar el cruce de un material activo en la segunda cámara 120. A continuación se analizan complejos de coordinación ilustrativos que llevan una carga negativa general. A continuación también se analizan con mayor detalle configuraciones particulares que contienen un conjunto de electrodo de membrana, una segunda membrana selectiva de cationes o una membrana bipolar en la segunda interfaz 150.

55 Las membranas de intercambio catiónico adecuadas que pueden estar presentes en la primera interfaz 140 o en la segunda interfaz 150 (por sí misma, en un conjunto de electrodo de membrana o en una membrana bipolar) de la celda de equilibrio electroquímico 100 no se consideran particularmente limitadas. Las membranas de intercambio catiónico adecuadas pueden contener frecuentemente grupos de ácido sulfónico debido a su alto grado de disociación en aniones sulfonato. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la membrana de intercambio catiónico puede incluir un polímero sulfonado, tal como un polímero perfluorado sulfonado. NAFION (DuPont) es un ejemplo representativo de dicha membrana de intercambio catiónico. En otras realizaciones, la membrana de intercambio catiónico puede ser un hidrocarburo sulfonado, tal como una polietertercetona sulfonada o una polisulfona sulfonada.
60

Las membranas de intercambio aniónico adecuadas para su inclusión en una membrana bipolar en la segunda interfaz 140 pueden incluir aquellas que llevan, por ejemplo, grupos funcionales de amonio cuaternario o grupos fosfonio.

Debido a que las membranas bipolares incluyen tanto una membrana de intercambio catiónico como una membrana de intercambio aniónico, ellas pueden excluir el paso de materiales cargados positivamente y materiales cargados negativamente en ambas direcciones. Por lo tanto, una membrana bipolar puede excluir sustancialmente el cruce de materiales activos dentro de la celda de equilibrio electroquímico 100, siempre que el material activo retenga una carga global positiva o negativa tanto en su forma oxidada como en su forma reducida. La membrana de intercambio catiónico y la membrana de intercambio aniónico pueden incluir las analizadas anteriormente en cualquier combinación. Cuando el segundo electrodo 124 es un electrodo positivo, por ejemplo, la membrana de intercambio aniónico puede mirar a la segunda cámara 120 y la membrana de intercambio catiónico puede mirar a la tercera cámara 130. Si bien ellas pueden excluir el cruce de material activo, una membrana bipolar puede, sin embargo, permitir que se produce la migración hacia afuera de una sustancia cargada negativamente y una sustancia cargada positivamente desde una interfaz entre la membrana de intercambio catiónico y la membrana de intercambio aniónico, como se analiza más adelante en el presente documento.

En algunas configuraciones, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden incluir un conjunto de electrodo de membrana que forma la segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara. En realizaciones más específicas, el conjunto de electrodo de membrana puede incluir una membrana selectiva de cationes y un catalizador de formación de oxígeno. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador de formación de oxígeno" se referirá a un catalizador que es capaz de convertir agua o iones hidróxido en oxígeno bajo un potencial aplicado. Algunos catalizadores de formación de oxígeno pueden funcionar en condiciones neutras o ácidas y afectar la conversión de agua en oxígeno y protones. Los catalizadores de formación de oxígeno incluidos dentro de un conjunto de electrodos de membrana en las realizaciones de la presente divulgación pueden incluir aquellos que funcionan adecuadamente en condiciones neutras o ácidas. Otros catalizadores de formación de oxígeno pueden funcionar en condiciones alcalinas y afectar la conversión de iones hidróxido en oxígeno y agua, como se analiza más adelante.

Como se indicó anteriormente, los catalizadores de formación de oxígeno adecuados para su inclusión en un conjunto de electrodos de membrana pueden incluir aquellos que funcionan eficazmente en condiciones neutras o ácidas. En realizaciones más particulares, un catalizador de óxido de iridio puede ser un catalizador de generación de oxígeno adecuado para su inclusión en el conjunto de electrodo de membrana dentro de celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación. A este respecto también se pueden utilizar adecuadamente catalizadores de óxido de iridio-rutenio u otros catalizadores de metales nobles.

En algunas configuraciones alternativas, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden incluir una segunda membrana selectiva de cationes en la segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara. En tales configuraciones, puede estar presente un catalizador de generación de oxígeno en la segunda cámara, en lugar de estar asociado con un conjunto de electrodo de membrana. Las celdas de equilibrio electroquímico que utilizan una segunda membrana de intercambio catiónico en la segunda interfaz se pueden usar en situaciones similares a las descritas anteriormente en las que está presente un conjunto de electrodo de membrana.

En algunas configuraciones, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden incluir una membrana bipolar que forma la segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara. Cuando el segundo electrodo 124 es un electrodo positivo, la capa que contiene la membrana de intercambio iónico puede mirar a la segunda cámara 120 y la capa que contiene la membrana de intercambio catiónico puede mirar a la tercera cámara 130. Bajo un potencial aplicado, el agua puede disociarse en la interfaz de la membrana bipolar. En la configuración de membrana bipolar anterior, los aniones (es decir, iones hidróxido) pueden migrar a la segunda cámara y los cationes (es decir, protones) pueden migrar a la tercera cámara.

En configuraciones en las que una membrana bipolar forma la segunda interfaz en la celda de equilibrio electroquímico, la celda de equilibrio electroquímico puede funcionar más adecuadamente en condiciones alcalinas en la segunda cámara. También puede estar presente un catalizador de generación de oxígeno en configuraciones en las que está presente una membrana bipolar en la celda de equilibrio electroquímico, pero se puede usar un catalizador diferente a la luz de las condiciones de pH alcalino presentes en la segunda cámara. Además, a diferencia de las configuraciones de celdas de equilibrio electroquímico que tienen un conjunto de electrodos de membrana en la segunda interfaz, se puede disponer un catalizador de generación de oxígeno en la segunda cámara cuando está presente una membrana bipolar. Los catalizadores de generación de oxígeno adecuados para oxidar iones hidróxido a oxígeno en condiciones alcalinas incluyen, por ejemplo, níquel o catalizadores a base de níquel. En algunas realizaciones, el níquel o el catalizador a base de níquel se puede disponer sobre una malla metálica, tal como una malla de titanio, que está presente en la segunda cámara. Estos tipos de catalizadores de generación de oxígeno pueden resultar ventajosos por sus menores costes en comparación con los catalizadores de generación de oxígeno a base de iridio.

Las celdas de equilibrio electroquímico descritas anteriormente se pueden colocar en comunicación fluida con una batería de flujo, proporcionando así un sistema de batería de flujo. Más específicamente, tales sistemas de baterías de flujo pueden incluir una primera media celda que contiene una primera solución de electrolito, y una segunda media celda que contiene una segunda solución de electrolito, donde tanto la primera media celda como la segunda media

celda están en comunicación fluida con la celda de equilibrio electroquímico. La celda de equilibrio electroquímico puede incluir cualquiera de las diversas configuraciones de celda descritas anteriormente.

En realizaciones más específicas, la primera media celda puede estar en comunicación fluida con la primera cámara de la celda de equilibrio electroquímico, y la segunda media celda puede estar en comunicación fluida con la tercera cámara de la celda de equilibrio electroquímico. En realizaciones aún más particulares, la primera media celda puede ser una media celda positiva y la segunda media celda puede ser una media celda negativa. De manera equivalente, la primera solución de electrolito puede ser una solución de electrolito positiva de modo que la solución de electrolito positiva esté en comunicación fluida con la primera cámara, y la segunda solución de electrolito puede ser una solución de electrolito negativa de manera que la solución de electrolito negativo esté en comunicación fluida con la tercera cámara. Esta configuración particular puede ser particularmente ventajosa para abordar los cambios de pH y estado de carga resultantes de la generación parásita de hidrógeno, como se analizó anteriormente. En diversas realizaciones, la batería de flujo puede configurarse para hacer circular la primera y segunda soluciones de electrolitos entre la batería de flujo y las cámaras apropiadas de la celda de equilibrio electroquímico.

La FIGURA 4 muestra un diagrama de un sistema de batería de flujo ilustrativo en el que ambas medias celdas de una batería de flujo ejemplar están conectadas de manera fluida a la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3. La batería de flujo 200 de la FIGURA 4 es sustancialmente similar en estructura a la que se muestra en la FIGURA 2, aunque ciertos detalles se han omitido y/o simplificado en la FIGURA 4 en aras de la claridad. Aunque la FIGURA 4 ha mostrado la celda de equilibrio electroquímico 100 conectada a líneas de salida que salen de la media celda negativa 11 y la media celda positiva 12 de la batería de flujo 200, debe reconocerse que dicha ubicación es de naturaleza ilustrativa. Por ejemplo, la celda de equilibrio electroquímico 100 se puede conectar alternativamente en los tanques 30 o 40, y/o en las líneas de entrada que entran en la media celda negativa 11 y la media celda positiva 12.

Como se muestra en la FIGURA 4, la media celda negativa 11 de la batería de flujo 200 se coloca en comunicación fluida con la tercera cámara 130 de la celda de equilibrio electroquímico 100, y la media celda positiva 12 de la batería de flujo 200 se coloca en comunicación fluida con la primera cámara 110 de la celda de equilibrio electroquímico 100. La segunda cámara 120 de la celda de equilibrio electroquímico puede contener agua, una solución acuosa ácida o una solución acuosa básica, cualquiera de las cuales puede circular a través de la misma (no se muestra en la FIGURA 4) mientras la primera y segunda soluciones de electrolitos circulan a través de la primera cámara 110 y la tercera cámara 130, respectivamente. Las consideraciones para elegir un medio acuoso particular para la circulación a través de la segunda cámara 120 se abordan con mayor detalle a continuación. En cualquier configuración, el funcionamiento de la celda de equilibrio electroquímico 100 mediante la aplicación de un potencial a través de ella puede permitir que se afecte una disminución del pH en la segunda solución de electrolito en la tercera cámara 130 al mismo tiempo que se afecta la reducción del material activo en la primera solución de electrolito dentro de la primera cámara 110. Como se indicó anteriormente, al introducir la solución de electrolito positivo de una batería de flujo en la primera cámara 110 y la solución de electrolito negativo de una batería de flujo en la tercera cámara 130, la configuración mostrada en la FIGURA 4 puede mitigar los cambios de pH y estado de carga provocado por la generación parásita de hidrógeno.

Como se indicó anteriormente, un catalizador de generación de oxígeno puede estar asociado con un conjunto de electrodo de membrana en la segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara, o el catalizador de generación de oxígeno puede estar presente en la segunda cámara misma. La naturaleza del catalizador de generación de oxígeno y su ubicación pueden estar dictadas por la naturaleza del medio acuoso contenido en la segunda cámara de la celda de equilibrio electroquímico. La elección de un medio acuoso particular y un catalizador de generación de oxígeno particular correspondiente puede estar dictada por cuestiones de compatibilidad química y costes. Por ejemplo, cuando está presente una solución acuosa neutra o ácida en la segunda cámara, pueden ser más adecuados catalizadores a base de iridio, más caros. Por el contrario, cuando está presente una solución acuosa alcalina en la segunda cámara, pueden ser más adecuados catalizadores a base de níquel menos costosos. Es posible que también sea necesario tener en cuenta las velocidades de reacción y los posibles problemas de selectividad del catalizador a la hora de elegir un catalizador de generación de oxígeno adecuado para una situación particular.

En algunas realizaciones, al menos una de la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito puede constituir una solución de electrolito acuosa. En realizaciones más particulares, tanto la primera solución de electrolito como la segunda solución de electrolito pueden constituir una solución de electrolito acuosa. A continuación se proporciona una descripción adicional de soluciones acuosas adecuadas.

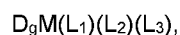
En algunas u otras realizaciones más específicas, al menos una de la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito pueden contener un complejo de coordinación como material activo. En algunas realizaciones, tanto la primera solución electrolítica como la segunda solución electrolítica pueden contener un complejo de coordinación como material activo. A continuación se describe información adicional sobre complejos de coordinación ilustrativos.

Debido a sus estados de oxidación variables, los metales de transición pueden ser muy deseables para su uso como materiales activos de una batería de flujo. El ciclo entre los estados de oxidación accesibles puede resultar en la conversión de energía química en energía eléctrica. Los metales lantánidos se pueden usar de manera similar a este respecto en realizaciones alternativas. Los metales de transición particularmente deseables para su inclusión en una

batería de flujo incluyen, por ejemplo, Al, Cr, Ti y Fe. Para los fines de la presente divulgación, el Al debe considerarse un metal de transición. En realizaciones más específicas, el metal de transición puede ser Ti. Otros metales de transición y del grupo principal adecuados que pueden estar presentes en los compuestos de coordinación de la presente divulgación incluyen, por ejemplo, Ca, Ce, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ru, Sr, Sn, V, Zn, Zr y cualquier combinación de los mismos. En diversas realizaciones, los compuestos de coordinación pueden incluir un metal de transición en un estado de oxidación distinto de cero cuando el metal de transición está tanto en su forma oxidada como en su forma reducida. A este respecto pueden ser especialmente deseables Cr, Fe, Mn, Ti y V.

En algunas realizaciones, al menos uno de los materiales activos dentro de una batería de flujo puede incluir un complejo de coordinación que lleva al menos un ligando de catecolato o un ligando de catecolato sustituido. Los ligandos de catecolato sulfonados pueden ser ligandos de catecolato sustituidos particularmente deseables debido a su capacidad para promover la solubilidad de los complejos de coordinación en los que están presentes. En algunas u otras realizaciones, al menos uno de los materiales activos dentro de una batería de flujo puede incluir un complejo de hexacianuro de hierro. Los complejos de hexacianuro de hierro pueden ser particularmente deseables para su uso como material activo positivo en combinación con un complejo de coordinación de metal de transición que lleva un ligando de catecolato o un ligando de catecolato sustituido como material activo negativo debido a los altos voltajes de circuito abierto que pueden obtenerse.

En realizaciones más específicas, el complejo de coordinación puede tener una fórmula de



en donde M es un metal de transición; D es amoniaco, tetraalquilamonio (alquilo C1-C4) o un ion de metal alcalino (por ejemplo, Li^+ , Na^+ o K^+); g oscila entre 0 y 6; y L_1 , L_2 y L_3 son ligandos. En realizaciones más específicas, al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando de catecolato o un ligando de catecolato sustituido. En otras realizaciones, cada uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando de catecolato o un catecolato sustituido.

Otros ligandos que pueden estar presentes en complejos de coordinación dentro de una batería de flujo, solos o en combinación con uno o más ligandos de catecolato o catecolato sustituido, incluyen, por ejemplo, ascorbato, citrato, glicolato, un poliol, gluconato, hidroxialcanoato, acetato, formiato, benzoato, maleato, sarcosinato, salicilato, oxalato, urea, poliamina, aminofenolato, acetilacetato y lactato. Cuando sea químicamente factible, se debe reconocer que tales ligandos pueden estar opcionalmente sustituidos con al menos un grupo seleccionado entre alcoxi C1-6, alquilo C1-6, alqueno C1-6, alquino C1-6, arilo de 5 o 6 miembros o grupos heteroarilo, un ácido borónico o un derivado del mismo, un ácido carboxílico o un derivado del mismo, ciano, haluro, hidroxilo, nitro, sulfonato, un ácido sulfónico o un derivado del mismo, un fosfonato, un ácido fosfónico o un derivado del mismo, o un glicol, tal como polietilenglicol. El alcanoato incluye cualquiera de las formas alfa, beta y gamma de estos ligandos. Las poliaminas incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

Otros ejemplos de ligandos que pueden estar presentes incluyen ligandos monodentados, bidentados y/o tridentados. Ejemplos de ligandos monodentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación dentro de una batería de flujo incluyen, por ejemplo, carbonilo o monóxido de carbono, nitrato, oxo, hidroxilo, agua, sulfuro, tioles, piridina, pirazina y similares. Ejemplos de ligandos bidentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación incluyen, por ejemplo, bipyridina, bipirazina, etilendiamina, dioles (incluido etilenglicol) y similares. Ejemplos de ligandos tridentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación incluyen, por ejemplo, terpiridina, dietilentriamina, triazacilononano, tris(hidroximetil)aminometano y similares.

Como se indicó anteriormente, al menos una de la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito puede constituir una solución de electrolito acuosa en la que se disuelve un material activo. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "acuoso" se referirá a la condición de que el agua sea el componente predominante de una mezcla o solución. Como se usa en el presente documento, el término "solución electrolítica acuosa" se referirá a una fase líquida homogénea con agua como disolvente predominante en la que un material activo está al menos parcialmente solubilizado, idealmente completamente solubilizado. Esta definición abarca tanto soluciones en agua como soluciones que contienen un disolvente orgánico miscible en agua como componente minoritario de una fase acuosa.

Los disolventes orgánicos miscibles en agua ilustrativos que pueden estar presentes en soluciones acuosas de electrolitos incluyen, por ejemplo, alcoholes y glicoles, opcionalmente en presencia de uno o más tensioactivos u otros componentes que se analizan a continuación. En realizaciones más específicas, una solución acuosa de electrolitos puede contener al menos aproximadamente un 98 % de agua en peso. En otras realizaciones más específicas, una solución acuosa de electrolitos puede contener al menos aproximadamente un 55 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 60 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 65 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 70 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 75 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 80 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 85 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 90 % de agua en peso, o al menos aproximadamente un 95 % de agua en peso. En algunas realizaciones, una solución acuosa de electrolitos puede estar libre de disolventes orgánicos miscibles en agua y consistir en agua sola como disolvente.

En realizaciones adicionales, una solución acuosa de electrolitos puede incluir un modificador de la viscosidad, un agente humectante o cualquier combinación de los mismos. Los modificadores de viscosidad adecuados pueden incluir, por ejemplo, almidón de maíz, jarabe de maíz, gelatina, glicerol, goma guar, pectina y similares. Otros ejemplos adecuados resultarán familiares para alguien con conocimientos habituales en la técnica. Los agentes humectantes adecuados pueden incluir, por ejemplo, diversos tensioactivos y/o detergentes no iónicos. En algunas u otras realizaciones, una solución acuosa de electrolitos puede incluir además un glicol o un poliol. Los glicoles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol. Los polioles adecuados pueden incluir, por ejemplo, glicerol, manitol, sorbitol, pentaeritritol y tris(hidroximetil)aminometano. La inclusión de cualquiera de estos componentes en una solución electrolítica acuosa puede ayudar a promover la disolución de un complejo de coordinación o material activo similar y/o reducir la viscosidad de la solución electrolítica acuosa para su transporte a través de una batería de flujo, por ejemplo.

Además de un disolvente y un complejo de coordinación como material activo, una solución electrolítica acuosa también puede incluir uno o más iones móviles (es decir, un electrolito extraño). En algunas realizaciones, los iones móviles adecuados pueden incluir protón, hidronio o hidróxido. En otras diversas realizaciones, pueden estar presentes iones móviles distintos de protón, hidronio o hidróxido, solos o en combinación con protón, hidronio o hidróxido. Tales iones móviles alternativos pueden incluir, por ejemplo, cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+}) y haluros (por ejemplo, F^- , Cl^- o Br^-). Otros iones móviles adecuados pueden incluir, por ejemplo, iones amonio y tetraalquilamonio, calcogenuros, fosfato, hidrogenofosfato, fosfonato, nitrato, sulfato, nitrito, sulfito, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, menos de aproximadamente el 50 % de los iones móviles pueden constituir protones, hidronio o hidróxido. En otras diversas realizaciones, menos de aproximadamente el 40 %, menos de aproximadamente el 30 %, menos de aproximadamente el 20 %, menos de aproximadamente el 10 %, menos de aproximadamente el 5 % o menos de aproximadamente el 2 % de los iones móviles pueden constituir protones, hidronio, o hidróxido.

Las baterías de flujo pueden proporcionar ciclos sostenidos de carga o descarga de varias horas de duración. Como tales, pueden utilizarse para suavizar los perfiles de oferta/demanda de energía y proporcionar un mecanismo para estabilizar los activos de generación de energía intermitente (por ejemplo, a partir de fuentes de energía renovables como la solar y la eólica). Debe apreciarse, entonces, que diversas realizaciones de la presente divulgación incluyen aplicaciones de almacenamiento de energía en las que son deseables duraciones de carga o descarga prolongadas. Por ejemplo, en ejemplos no limitantes, las baterías de flujo de la presente divulgación se pueden conectar a una red eléctrica para permitir la integración de energías renovables, el cambio de carga máxima, el endurecimiento de la red, la generación y el consumo de energía de carga base, el arbitraje de energía, el aplazamiento de activos de transmisión y distribución, soporte de red débil, regulación de frecuencia o cualquier combinación de los mismos. Cuando no están conectadas a una red eléctrica, las baterías de flujo de la presente divulgación se pueden usar como fuentes de energía para campamentos remotos, bases de operaciones avanzadas, telecomunicaciones fuera de la red, sensores remotos, similares y cualquier combinación de los mismos. Además, si bien la divulgación en este documento está generalmente dirigida a baterías de flujo, debe apreciarse que otros medios de almacenamiento de energía electroquímica pueden incorporar las soluciones de electrolitos y complejos de coordinación descritos en este documento, incluidos aquellos que utilizan soluciones de electrolitos estacionarios.

En algunas realizaciones, las baterías de flujo pueden incluir: una primera cámara que contiene un electrodo negativo en contacto con una primera solución acuosa de electrolito; una segunda cámara que contiene un electrodo positivo en contacto con una segunda solución acuosa de electrolito, y un separador dispuesto entre la primera y la segunda soluciones acuosas de electrolito. Las cámaras proporcionan depósitos separados dentro de la batería de flujo, a través de los cuales circulan las soluciones de electrolitos primera y/o segunda para entrar en contacto con los respectivos electrodos y el separador. Cada cámara y su electrodo asociado y solución electrolítica definen una media celda correspondiente. El separador proporciona varias funciones que incluyen, por ejemplo, (1) servir como barrera para la mezcla de la primera y segunda soluciones acuosas de electrolitos, (2) aislar eléctricamente para reducir o evitar cortocircuitos entre los electrodos positivo y negativo, y (3) facilitar el transporte de iones entre las cámaras de electrolitos positiva y negativa, equilibrando así el transporte de electrones durante los ciclos de carga y descarga. Los electrodos negativos y positivos proporcionan una superficie donde pueden tener lugar reacciones electroquímicas durante los ciclos de carga y descarga. Durante un ciclo de carga o descarga, las soluciones de electrolitos se pueden transportar desde tanques de almacenamiento separados a través de las cámaras correspondientes, como se muestra en la FIGURA 2. En un ciclo de carga, se puede aplicar energía eléctrica a la celda de manera que el material activo contenido en la segunda solución de electrolito sufre una oxidación de uno o más electrones y el material activo en la primera solución de electrolito sufre una reducción de uno o más electrones, o viceversa. De manera similar, en un ciclo de descarga el segundo material activo se reduce y el primer material activo se oxida para generar energía eléctrica, o viceversa.

El separador puede ser una membrana porosa en algunas realizaciones y/o una membrana de ionómero en otras realizaciones. En algunas realizaciones, el separador puede formarse a partir de un polímero iónicamente conductor.

Las membranas poliméricas pueden ser electrolitos conductores de aniones o cationes. Cuando se describe como un "ionómero", el término se refiere a una membrana polimérica que contiene tanto unidades repetitivas eléctricamente neutras como unidades repetitivas ionizadas, donde las unidades repetitivas ionizadas están colgantes y unidas covalentemente a la estructura principal del polímero. En general, la fracción de unidades ionizadas puede variar

desde aproximadamente 1 por ciento molar hasta aproximadamente 90 por ciento molar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el contenido de unidades ionizadas es inferior a aproximadamente 15 por ciento en moles; y en otras realizaciones, el contenido iónico es mayor, tal como mayor que aproximadamente 80 por ciento en moles. En otras realizaciones más, el contenido iónico se define por un rango intermedio, por ejemplo, en un rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 por ciento en moles. Las unidades repetidas ionizadas en un ionómero pueden incluir grupos funcionales aniónicos tales como sulfonato, carboxilato y similares. Estos grupos funcionales pueden equilibrarse con la carga. Cationes mono, di o de valencia superior, tales como metales alcalinos o alcalinotérreos, los ionómeros también pueden incluir composiciones poliméricas que contienen residuos o sales de amonio cuaternario, sulfonio, fosfacenio y guanidinio unidos o incrustados. Los ejemplos adecuados resultarán familiares para alguien con conocimientos habituales en la técnica.

En algunas realizaciones, los polímeros útiles como separador pueden incluir cadenas principales de polímero altamente fluoradas o perfluoradas. Ciertos polímeros útiles en la presente divulgación pueden incluir copolímeros de tetrafluoroetileno y uno o más comonómeros fluorados con función ácido, que están disponibles comercialmente como electrolitos de polímero perfluorados NAFION™ de DuPont. Otros polímeros perfluorados útiles pueden incluir copolímeros de tetrafluoroetileno y FSO₂-CF₂CF₂CF₂-O-CF=F₂, FLEMION™ y SELEMION™.

Además, también se pueden usar membranas sustancialmente no fluoradas que se modifican con grupos de ácido sulfónico (o grupos sulfonato de intercambio catiónico). Tales membranas pueden incluir aquellas con cadenas principales sustancialmente aromáticas tales como, por ejemplo, poliestireno, polifenileno, bifenilsulfona (BPSH) o termoplásticos tales como polietercetonas y polietersulfonas.

También se pueden utilizar como separador membranas porosas de estilo separador de batería. Debido a que no contienen capacidades inherentes de conducción iónica, dichas membranas generalmente se impregnan con aditivos para funcionar. Estas membranas suelen contener una mezcla de polímero y carga inorgánica, y porosidad abierta. Los polímeros adecuados pueden incluir, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polipropileno, difluoruro de polivinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE). Las cargas inorgánicas adecuadas pueden incluir material de matriz de carburo de silicio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, fosfuro de zinc y ceria.

Los separadores también pueden formarse a partir de poliésteres, polietercetonas, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), polímeros de vinilo, y polímeros de vinilo sustituidos. Estos se pueden usar solos o en combinación con cualquier polímero descrito anteriormente.

Los separadores porosos son membranas no conductoras que permiten la transferencia de carga entre dos electrodos a través de canales abiertos llenos de electrolito. La permeabilidad aumenta la probabilidad de que materiales activos pasen a través del separador de un electrodo a otro y provoquen contaminación cruzada y/o reducción en la eficiencia energética de la celda. El grado de esta contaminación cruzada puede depender, entre otras características, del tamaño (el diámetro efectivo y la longitud del canal) y el carácter (hidrofobicidad/hidrofiliidad) de los poros, la naturaleza del electrolito y el grado de humectación entre los poros y el electrolito.

La distribución del tamaño de poro de un separador poroso es generalmente suficiente para evitar sustancialmente el cruce de materiales activos entre las dos soluciones de electrolitos. Las membranas porosas adecuadas pueden tener una distribución de tamaño de poro promedio de entre aproximadamente 0.001 nm y 20 micrómetros, más típicamente entre aproximadamente 0.001 nm y 100 nm. La distribución del tamaño de los poros en la membrana porosa puede ser sustancial. En otras palabras, una membrana porosa puede contener una primera pluralidad de poros con un diámetro muy pequeño (aproximadamente menos de 1 nm) y una segunda pluralidad de poros con un diámetro muy grande (aproximadamente mayor que 10 micrómetros). Los tamaños de poro más grandes pueden conducir a una mayor cantidad de cruce de material activo. La capacidad de una membrana porosa para impedir sustancialmente el cruce de materiales activos puede depender de la diferencia relativa de tamaño entre el tamaño medio de poro y el material activo. Por ejemplo, cuando el material activo es un centro metálico en un complejo de coordinación, el diámetro medio del complejo de coordinación puede ser aproximadamente un 50 % mayor que el tamaño medio de los poros de la membrana porosa. Por otro lado, si una membrana porosa tiene tamaños de poro sustancialmente uniformes, el diámetro promedio del complejo de coordinación puede ser aproximadamente un 20 % mayor que el tamaño promedio de poro de la membrana porosa. Asimismo, el diámetro promedio de un complejo de coordinación aumenta cuando se coordina aún más con al menos una molécula de agua. Generalmente se considera que el diámetro de un complejo de coordinación de al menos una molécula de agua es el diámetro hidrodinámico. En tales realizaciones, el diámetro hidrodinámico es generalmente de al menos aproximadamente un 35 % mayor que el tamaño de poro promedio. Cuando el tamaño medio de los poros es sustancialmente uniforme, el radio hidrodinámico puede ser aproximadamente un 10 % mayor que el tamaño medio de los poros.

En algunas realizaciones, el separador también puede incluir materiales de refuerzo para una mayor estabilidad. Los materiales de refuerzo adecuados pueden incluir nailon, algodón, poliésteres, sílice cristalina, titania cristalina, sílice amorfa, titania amorfa, caucho, amianto, madera o cualquier combinación de los mismos.

Los separadores dentro de las baterías de flujo pueden tener un espesor de membrana de menos de aproximadamente 500 micrómetros, o menos de aproximadamente 300 micrómetros, o menos de aproximadamente 250 micrómetros, o menos de aproximadamente 200 micrómetros, o menos de aproximadamente 100 micrómetros, o menos de

aproximadamente 75 micrómetros, o menos de aproximadamente 50 micrómetros, o menos de aproximadamente 30 micrómetros, o menos de aproximadamente 25 micrómetros, o menos de aproximadamente 20 micrómetros, o menos de aproximadamente 15 micrómetros, o menos de aproximadamente 10 micrómetros. Los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente superior a aproximadamente el 85 % con una densidad de corriente de 100 mA/cm² cuando el separador tiene un espesor de 100 micrómetros. En realizaciones adicionales, la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente superior al 99.5 % cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 50 micrómetros, una eficiencia de corriente superior al 99 % cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 25 micrómetros, y una eficiencia de corriente superior al 98 % cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 10 micrómetros. En consecuencia, los separadores adecuados incluyen aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de tensión superior al 60 % con una densidad de corriente de 100 mA/cm². En realizaciones adicionales, los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de voltaje superior al 70 %, superior al 80 % o incluso superior al 90 %.

La tasa de cruce del primer y segundo materiales activos a través del separador puede ser inferior a aproximadamente 1×10^{-5} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-6} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-7} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-9} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-11} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-13} mol cm⁻² día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-15} mol cm⁻² día⁻¹.

Las baterías de flujo también pueden incluir un circuito eléctrico externo en comunicación eléctrica con el primer y segundo electrodos. El circuito puede cargar y descargar la batería de flujo durante el funcionamiento. La referencia al signo de la carga iónica neta del primero, segundo o ambos materiales activos se relaciona con el signo de la carga iónica neta en las formas oxidada y reducida de los materiales activos redox en las condiciones de la batería de flujo en funcionamiento. Otras realizaciones ejemplares de una batería de flujo proporcionan que (a) el primer material activo tiene una carga neta positiva o negativa asociada y es capaz de proporcionar una forma oxidada o reducida sobre un potencial eléctrico en un rango del potencial operativo negativo del sistema, de modo que la forma oxidada o reducida resultante del primer material activo tenga el mismo signo de carga (positivo o negativo) que el primer material activo y la membrana de ionómero también tenga una carga iónica neta del mismo signo; y (b) el segundo material activo tiene una carga neta positiva o negativa asociada y es capaz de proporcionar una forma oxidada o reducida sobre un potencial eléctrico en un rango del potencial operativo positivo del sistema, de manera que la forma oxidada o reducida resultante del segundo material activo tiene el mismo signo de carga (signo positivo o negativo) que el segundo material activo y la membrana de ionómero también tiene una carga iónica neta del mismo signo; o ambos (a) y (b). Las cargas coincidentes del primer y/o segundo material activo y la membrana de ionómero pueden proporcionar una alta selectividad. Más específicamente, la adaptación de cargas puede proporcionar menos de aproximadamente el 3 %, menos de aproximadamente el 2 %, menos de aproximadamente el 1 %, menos de aproximadamente el 0.5 %, menos de aproximadamente el 0.2 % o menos de aproximadamente el 0.1 % del flujo molar de iones que pasan a través de la membrana de ionómero como atribuible al primer o segundo material activo. El término "flujo molar de iones" se referirá a la cantidad de iones que pasan a través de la membrana del ionómero, equilibrando la carga asociada con el flujo de electricidad/electrones externos. Es decir, la batería de flujo es capaz de funcionar o funciona con la exclusión sustancial de los materiales activos mediante la membrana de ionómero, y dicha exclusión puede promoverse mediante la adaptación de carga.

Las baterías de flujo incorporadas en la presente divulgación pueden tener una o más de las siguientes características operativas: (a) donde, durante el funcionamiento de la batería de flujo, el primer o segundo material activo constituye menos de aproximadamente el 3 % del flujo molar de iones que atraviesan la membrana del ionómero; (b) donde la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es superior a aproximadamente el 70 %, superior a aproximadamente el 80 % o superior a aproximadamente el 90 %; (c) donde la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es superior a aproximadamente el 90 %; (d) donde el signo de la carga iónica neta del primero, segundo o ambos materiales activos es el mismo en las formas oxidada y reducida de los materiales activos y coincide con el de la membrana de ionómero; (e) donde la membrana de ionómero tiene un espesor de menos de aproximadamente 100 µm, menos de aproximadamente 75 µm, menos de aproximadamente 50 µm o menos de aproximadamente 250 µm; (f) donde la batería de flujo es capaz de funcionar a una densidad de corriente superior a aproximadamente 100 mA/cm² con una eficiencia de voltaje de ida y vuelta superior a aproximadamente el 60 %; y (g) donde la densidad de energía de las soluciones de electrolitos es mayor que aproximadamente 10 Wh/L, mayor que aproximadamente 20 Wh/L o mayor que aproximadamente 30 Wh/L.

En algunos casos, un usuario puede desear proporcionar voltajes de carga o descarga más altos que los disponibles en una única celda electroquímica. En tales casos, se pueden conectar varias celdas de batería en serie de modo que el voltaje de cada celda sea aditivo. Esto forma una pila bipolar, también denominada pila electroquímica. Se puede emplear una placa bipolar para conectar celdas electroquímicas adyacentes en una pila bipolar, lo que permite que se produzca el transporte de electrones pero evita el transporte de fluido o gas entre celdas adyacentes. Los compartimentos de electrodos positivos y los compartimentos de electrodos negativos de celdas individuales se pueden conectar de forma fluida a través de colectores de fluido positivos y negativos comunes en la pila bipolar. De esta manera, las celdas individuales se pueden apilar en serie para producir un voltaje apropiado para aplicaciones de CC o conversión a aplicaciones de CA.

En realizaciones adicionales, las celdas, pilas bipolares o baterías se pueden incorporar en sistemas de almacenamiento de energía más grandes, incluyendo adecuadamente tuberías y controles útiles para el funcionamiento de estas grandes unidades. Las tuberías, el control y otros equipos adecuados para tales sistemas son conocidos en la técnica y pueden incluir, por ejemplo, tuberías y bombas en comunicación fluida con las respectivas cámaras para mover soluciones de electrolitos dentro y fuera de las respectivas cámaras y tanques de almacenamiento para contener electrolitos cargados y descargados. Las celdas, pilas de celdas y baterías también pueden incluir un sistema de gestión de operaciones. El sistema de gestión de operaciones puede ser cualquier dispositivo controlador adecuado, tal como un ordenador o un microprocesador, y puede contener circuitos lógicos que establezcan el funcionamiento de cualquiera de las diversas válvulas, bombas, circuitos de circulación y similares.

En realizaciones más específicas, un sistema de batería de flujo puede incluir una batería de flujo (incluida una celda o pila de celdas); tanques de almacenamiento y tuberías para contener y transportar soluciones de electrolitos; hardware y software de control (que pueden incluir sistemas de seguridad); y una unidad de acondicionamiento de energía. La pila de celdas de batería de flujo logra la conversión de los ciclos de carga y descarga y determina la potencia máxima. Los tanques de almacenamiento contienen los materiales activos positivos y negativos, tales como los complejos de coordinación aquí descritos, y el volumen del tanque determina la cantidad de energía almacenada en el sistema. El software de control, el hardware y los sistemas de seguridad opcionales incluyen adecuadamente sensores, equipos de mitigación y otros controles y salvaguardias electrónicos/de hardware para garantizar un funcionamiento seguro, autónomo y eficiente del sistema de batería de flujo. Se puede utilizar una unidad de acondicionamiento de energía en el extremo frontal del sistema de almacenamiento de energía para convertir la energía entrante y saliente a un voltaje y una corriente que sean óptimos para el sistema de almacenamiento de energía o la aplicación. Para el ejemplo de un sistema de almacenamiento de energía conectado a una red eléctrica, en un ciclo de carga la unidad de acondicionamiento de energía puede convertir la electricidad de CA entrante en electricidad de CC a un voltaje y corriente apropiados para la pila de celdas. En un ciclo de descarga, la pila produce energía eléctrica CC y la unidad de acondicionamiento de energía la convierte en energía eléctrica de CA al voltaje y frecuencia adecuados para aplicaciones de red.

Habiendo descrito ahora las celdas de equilibrio electroquímico y las baterías de flujo de la presente divulgación, ahora se presentarán con más detalle métodos para ajustar simultáneamente el pH de una solución de electrolito mientras se ajusta el estado de carga de otra solución de electrolito utilizando las celdas de equilibrio electroquímico. Más específicamente, al establecer una comunicación fluida apropiada entre la celda de equilibrio electroquímico y las dos medias celdas de una batería de flujo, se puede disminuir el pH de la solución de electrolito negativo de la batería de flujo, y se puede disminuir el estado de carga dentro de la solución de electrolito positivo de la batería de flujo.

En algunas realizaciones, puede estar presente agua o una solución acuosa ácida en la segunda cámara de la celda de equilibrio electroquímico. El agua o la solución acuosa ácida se puede recircular a través de la segunda cámara o proporcionarse desde una fuente continua que no se recircula. Por consiguiente, en tales realizaciones, los métodos de la presente divulgación pueden incluir: proporcionar una celda de equilibrio electroquímico que incluye una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la tercera cámara, una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara, y un conjunto de electrodo de membrana o una segunda membrana selectiva de cationes que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la primera cámara; introducir una segunda solución electrolítica que contiene un segundo material activo en la tercera cámara; introducir agua o una solución acuosa ácida en la segunda cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en ella, de modo que el segundo electrodo sea un electrodo positivo y el primer electrodo sea un electrodo negativo; y convertir agua en oxígeno y protones en la segunda cámara y reducir el primer material activo en la primera cámara por debajo del potencial. Bajo el potencial aplicado, los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara. El conjunto de electrodo de membrana incluye una membrana selectiva de cationes y un catalizador de formación de oxígeno. Alternativamente, se dispone un catalizador de formación de oxígeno en la segunda cámara cuando una segunda membrana selectiva de cationes forma la segunda interfaz. Dichos métodos se ilustran con mayor detalle en la FIGURA 5, que se analiza con mayor detalle a continuación.

En otras realizaciones, una solución acuosa alcalina puede estar presente en la segunda cámara de la celda de equilibrio electroquímico. La solución acuosa alcalina se puede recircular a través de la segunda cámara o proporcionarse desde una fuente continua que no se recircula. Por consiguiente, en tales realizaciones, los métodos de la presente divulgación pueden incluir: proporcionar una celda de equilibrio electroquímico que incluye una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la tercera cámara, una membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara, y una membrana bipolar que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y la tercera cámara; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la primera cámara; introducir una segunda solución electrolítica que contiene un segundo material activo en la tercera cámara; introducir una solución acuosa alcalina en la segunda cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en ella, de modo que el segundo electrodo sea un electrodo positivo y el primer electrodo sea un electrodo negativo; y convertir iones de hidróxido en oxígeno y agua en la segunda cámara y reducir el primer material activo en la primera cámara bajo el potencial, mientras se disocia el

agua en protones e iones de hidróxido dentro de la membrana bipolar. Bajo el potencial aplicado, los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara y los iones de hidróxido migran a la segunda cámara. Dichos métodos se ilustran con mayor detalle en la FIGURA 6, que se analiza con mayor detalle a continuación.

En cualquier configuración para la celda de reequilibrio electroquímico, la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito se pueden ajustar independientemente de su circulación a través de una batería de flujo. En realizaciones más particulares, sin embargo, los métodos para ajustar la primera y segunda soluciones de electrolitos pueden incluir colocar la celda de equilibrio electroquímico en comunicación fluida con una primera media celda y una segunda media celda de una batería de flujo, y transferir la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito entre la celda de equilibrio electroquímico y la batería de flujo. Más particularmente, la primera media celda puede ser una media celda positiva en comunicación fluida con la primera cámara de la celda de equilibrio electroquímico, y la segunda media celda puede ser una solución de electrolito negativa en comunicación fluida con la tercera cámara de la celda de equilibrio electroquímico. La transferencia de la primera y segunda soluciones de electrolitos hacia y desde la batería de flujo puede tener lugar de forma continua o discontinua. La transferencia continua puede implicar hacer circular una porción de la primera y segunda soluciones de electrolitos a través de la celda de equilibrio electroquímico mientras que las porciones restantes de la primera y segunda soluciones de electrolitos están disponibles para circular a través de la batería de flujo. Al hacer circular la primera y segunda soluciones de electrolitos desde la celda de equilibrio electroquímico, las soluciones de electrolitos, que ahora tienen el pH y la carga equilibradas, pueden circular nuevamente hacia la batería de flujo.

La FIGURA 5 muestra un diagrama de la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3 tras la introducción de una solución de electrolito positivo en la primera cámara de la celda, una solución de electrolito negativo en la tercera cámara de la celda y agua o una solución acuosa ácida a la segunda cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado. En aras de la claridad, la FIGURA 5 omite la comunicación fluida de la celda de equilibrio electroquímico 100 con una batería de flujo y algunos otros detalles encontrados en las FIGURAS anteriores para que se puedan comprender mejor las reacciones de reequilibrio que tienen lugar en presencia del potencial aplicado. Como se muestra en la FIGURA 5, una solución de electrolito negativo ingresa a la tercera cámara 130, una solución de electrolito positivo ingresa a la primera cámara 110, y agua o una solución acuosa ácida ingresa a la segunda cámara 120 a medida que se aplica un potencial entre el primer y segundo electrodos 114 y 124. Como se muestra además en la FIGURA 5, el potencial aplicado es tal que el primer electrodo 114 en la primera cámara 110 es un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 en la segunda cámara 120 es un electrodo positivo.

En presencia de un catalizador de generación de oxígeno en un conjunto de electrodo de membrana en la segunda interfaz 150, el agua puede sufrir oxidación a oxígeno y protones. En configuraciones alternativas, el catalizador de generación de oxígeno puede estar presente en la segunda cámara 120, y la segunda interfaz puede ser una segunda membrana selectiva de cationes. En cualquier caso, el material activo positivo en la primera cámara 110 puede sufrir reducción al mismo tiempo. Los protones generados en la segunda cámara 120 pueden migrar a través de la segunda interfaz 150 para afectar una disminución del pH en la solución de electrolito negativo en la tercera cámara 130. Un catión (por ejemplo, Na^+ , K^+ u otro ion de metal alcalino) de la solución de electrolito negativo en la tercera cámara 130 también puede migrar a través de la primera interfaz 140 para equilibrar la carga negativa aumentada en la solución de electrolito positivo en la primera cámara 110. Las densidades de corriente en la celda de equilibrio electroquímico 100 se pueden mantener de manera que la disminución del pH en la solución de electrolito negativo en la tercera cámara 130 no es excesivo.

La FIGURA 6 muestra un diagrama de la celda de equilibrio electroquímico de la FIGURA 3 tras la introducción de una solución de electrolito positivo en la primera cámara de la celda, una solución de electrolito negativo en la tercera cámara de la celda y una solución acuosa alcalina en la segunda cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado. En aras de la claridad, la FIGURA 6 también omite la comunicación fluida de la celda de equilibrio electroquímico 100 con una batería de flujo y algunos otros detalles encontrados en las FIGURAS anteriores para que las reacciones de reequilibrio que tienen lugar en presencia del potencial aplicado puedan entenderse mejor. Como se muestra en la FIGURA 6, una solución de electrolito negativo ingresa a la tercera cámara 130, una solución de electrolito positivo ingresa a la primera cámara 110 y una solución acuosa alcalina ingresa a la segunda cámara 120 cuando se aplica un potencial entre el primer y el segundo electrodo 114 y 124. Como se muestra además en la FIGURA 6, el potencial aplicado es tal que el primer electrodo 114 en la primera cámara 110 es un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 en la segunda cámara 120 es un electrodo positivo.

En presencia de un catalizador de generación de oxígeno en la segunda cámara 120, los iones de hidróxido pueden sufrir oxidación a oxígeno y agua. El material activo positivo en la primera cámara 110 puede sufrir reducción al mismo tiempo. El agua de la solución acuosa alcalina y/o el agua de la solución de electrolito negativo en la tercera cámara 130 puede entrar en la membrana bipolar en la segunda interfaz 150. En presencia del potencial aplicado, el agua puede sufrir disociación dentro de la membrana bipolar para formar protones (es decir, iones hidronio) e iones hidróxido. La membrana bipolar puede disponerse de manera que los protones migren a la tercera cámara 130 para provocar una disminución del pH en la solución de electrolito negativo. Un catión (por ejemplo, Na^+ , K^+ u otro ion de metal alcalino) de la solución de electrolito negativo en la tercera cámara 130 también puede migrar a través de la primera interfaz 140 para equilibrar la carga negativa aumentada en la solución de electrolito positivo en la primera cámara 110.

En diversas realizaciones, el potencial aplicado a la celda de equilibrio electroquímico puede oscilar entre aproximadamente 0.1 V y aproximadamente 2 V. Dichos voltajes pueden ser aplicables para membranas selectivas de iones y membranas bipolares que tienen espesores inferiores a aproximadamente 4 mm y para soluciones de electrolitos que tienen valores de conductividad razonables, tales como por encima de aproximadamente 10 mS/cm.

En realizaciones más particulares, el potencial aplicado a la celda de equilibrio electroquímico puede ser de aproximadamente 1 V o menos. Al reducir el material activo en la solución de electrolito positivo dentro de la primera cámara 110, el potencial en el primer electrodo 114 es insuficientemente negativo para producir hidrógeno mediante reducción. En particular, manteniendo el voltaje aplicado por debajo de aproximadamente 2 V, se puede impedir sustancialmente la generación electrolítica de hidrógeno en la celda de equilibrio electroquímico. La falta de desprendimiento de hidrógeno puede proporcionar una alta eficiencia de corriente al proceso de reequilibrio y mejorar la durabilidad del sistema de batería de flujo.

Cuando no se defina lo contrario anteriormente en el presente documento o no lo entienda un experto en la técnica, las definiciones de los siguientes párrafos serán aplicables a la presente divulgación.

Como se utiliza en el presente documento, el término “densidad de energía” se referirá a la cantidad de energía que se puede almacenar, por unidad de volumen, en los materiales activos. La densidad de energía se refiere a la densidad de energía teórica del almacenamiento de energía y se puede calcular mediante la Ecuación 1:

$$\text{Densidad de energía} = (26.8 \text{ A-h/mol}) \times \text{OCV} \times [e^-] \quad (1)$$

donde OCV es el potencial de circuito abierto en un estado de carga del 50 %, (26.8 A-h/mol) es la constante de Faraday y $[e^-]$ es la concentración de electrones almacenados en el material activo en un estado de carga del 99 %. En el caso de que los materiales activos sean en gran medida especies atómicas o moleculares tanto para el electrolito positivo como para el negativo, $[e^-]$ se puede calcular mediante la Ecuación 2 como:

$$[e^-] = [\text{materiales activos}] \times N/2 \quad (2)$$

donde [materiales activos] es la concentración molar del material activo en el electrolito negativo o positivo, el que sea menor, y N es el número de electrones transferidos por molécula de material activo. El término relacionado “densidad de carga” se referirá a la cantidad total de carga que contiene cada electrolito. Para un electrolito dado, la densidad de carga se puede calcular mediante la Ecuación 3

$$\text{Densidad de carga} = (26.8 \text{ A-h/mol}) \times [\text{material activo}] \times N \quad (3)$$

donde [material activo] y N son como se definen anteriormente.

Como se utiliza en el presente documento, el término “densidad de corriente” se referirá a la corriente total que pasa en una celda electroquímica dividida por el área geométrica de los electrodos de la celda y se reporta comúnmente en unidades de mA/cm².

Como se utiliza en el presente documento, el término “eficiencia de corriente” (i_{ef}) se puede describir como la relación entre la carga total producida tras la descarga de una celda y la carga total pasada durante la carga. La eficiencia actual puede ser función del estado de carga de la batería de flujo. En algunas realizaciones no limitantes, la eficiencia actual se puede evaluar en un rango de estado de carga de aproximadamente 35 % a aproximadamente 60 %.

Como se utiliza en el presente documento, el término “eficiencia de voltaje” se puede describir como la relación entre el potencial del electrodo observado, a una densidad de corriente dada, y el potencial de media celda para ese electrodo ($\times 100 \%$). Las eficiencias de voltaje se pueden describir para un etapa de carga de la batería, un etapa de descarga, o una “eficiencia de voltaje de ida y vuelta”. La eficiencia del voltaje de ida y vuelta ($V_{ef,RT}$) a una densidad de corriente determinada se puede calcular a partir del voltaje de la celda en el momento de la descarga ($V_{descarga}$) y el voltaje en el momento de la carga (V_{carga}) utilizando la ecuación 4:

$$V_{ef,RT} = V_{descarga} / V_{carga} \times 100 \% \quad (4)$$

Ejemplos

Ejemplo 1: En este ejemplo se utilizó una celda de equilibrio electroquímico de tres cámaras descrita anteriormente con una membrana de intercambio catiónico dispuesta entre las cámaras primera y tercera y un conjunto de electrodo de membrana dispuesto entre las cámaras segunda y tercera. El conjunto de electrodo de membrana contenía una membrana de intercambio catiónico y un catalizador de óxido de iridio. La tercera cámara tenía un espesor de 9 mm y estaba rellena con un fieltro de poliéster. Una solución de electrolito acuoso negativo que contenía diversas concentraciones de cloruro de sodio como electrolito extraño de soporte se hizo circular a través de la tercera cámara, y una solución de electrolito acuoso positivo se hizo circular a través de la primera cámara. El material activo en la solución de electrolito acuoso negativo era un complejo de catecolato de titanio, y el material activo en la solución de electrolito acuoso positivo era un complejo de hexacianuro de hierro. Se hizo circular agua desionizada a través de la segunda cámara mientras se aplicaba un potencial operativo de 0.8-0.9 V (voltaje de circuito abierto) a través de la celda. La temperatura de funcionamiento fue de 45 °C.

La FIGURA 7 muestra un gráfico ilustrativo de voltaje versus densidad de corriente para una solución de electrolito acuoso negativo tratada en condiciones de reequilibrio "ácidas" (ver FIGURA 5 para condiciones operativas genéricas) a 45 °C. Se cree que la alta resistencia de la celda se debe a la tercera cámara relativamente gruesa. A continuación se proporcionan más datos que comparan las condiciones de reequilibrio "ácidas" con las condiciones de reequilibrio "alcalinas" (consulte la FIGURA 6 para conocer las condiciones de funcionamiento genéricas) (consulte las FIGURAS 9-11).

Ejemplo 2: Se utilizó la configuración de la celda de equilibrio electroquímico del Ejemplo 1, excepto por las diferencias que se describen a continuación. El conjunto de electrodo de membrana del Ejemplo 1 se reemplazó por una membrana bipolar y en la segunda cámara se dispuso una placa de titanio que contenía un catalizador de espuma de níquel. En lugar de hacer circular agua desionizada a través de la segunda cámara, se usó una solución acuosa 1 M de NaOH/KOH 1:1. La operación tuvo lugar nuevamente a un potencial aplicado de 0.8-0.9 V y a una temperatura de 45 °C.

La FIGURA 8 muestra un gráfico ilustrativo de voltaje versus densidad de corriente para una solución de electrolito acuoso negativo tratada en condiciones de reequilibrio "alcalinas" a 45 °C. Nuevamente se cree que la alta resistencia de la celda se debe a la tercera cámara relativamente gruesa. A continuación se proporcionan más datos que comparan las condiciones de reequilibrio "ácidas" con las condiciones de reequilibrio "alcalinas" (ver FIGURAS 9-11).

Las FIGURAS 9 -11 muestran datos comparativos de una celda de equilibrio electroquímico operada en condiciones "ácidas" y alcalinas. A una densidad de corriente de 20 mA/cm², la FIGURA 9 muestra que el voltaje de la celda permaneció estable durante al menos una hora. De manera similar, las FIGURAS 10 y 11 muestran que las condiciones de reequilibrio tanto "ácidas" como "básicas" provocaron cambios de pH similares en la solución de electrolito negativo. El pH de la solución de electrolito positivo se mantuvo prácticamente sin cambios, como se esperaba.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema (1; 200) de batería de flujo que comprende una celda de batería de flujo y una celda de equilibrio electroquímico asociada, comprendiendo la celda de batería de flujo:
5 una primera media celda (12) que contiene una primera solución electrolítica que comprende un primer material (30) activo; y una segunda media celda (11) que contiene una segunda solución electrolítica; en el que tanto la primera media celda (12) como la segunda media celda (11) están en comunicación fluida con la celda (100) de equilibrio electroquímico que comprende:
10 una primera cámara (110) que contiene un primer electrodo (114); una segunda cámara (120) que contiene un segundo electrodo (124); una tercera cámara (130) dispuesta entre la primera cámara (110) y la segunda cámara (120); una primera membrana selectiva de cationes que forma una primera interfaz (140) entre la primera cámara (110) y la tercera cámara (130); y una membrana bipolar, una segunda membrana selectiva de cationes o un conjunto de electrodo de membrana que forma una segunda interfaz (150) entre la segunda cámara (120) y la tercera cámara (130); en el que la primera media celda (12) está en comunicación fluida con la primera cámara (110) y la segunda media celda (11) está en comunicación fluida con la tercera cámara (130).
- 15 2. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que la primera solución de electrolito es una solución de electrolito positivo y la segunda solución de electrolito es una solución de electrolito negativo.
3. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que un conjunto de electrodo de membrana forma la segunda interfaz (150) en el que el conjunto de electrodo de membrana comprende una membrana selectiva de cationes y un catalizador de formación de oxígeno capaz de catalizar la conversión de agua o iones hidróxido en oxígeno bajo un potencial aplicado.
20 4. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 3, en el que la segunda cámara (120) contiene agua o una solución acuosa ácida.
5. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que una membrana bipolar o una segunda membrana selectiva de cationes forma la segunda interfaz (150) y la celda (100) de equilibrio electroquímico comprende además un catalizador de formación de oxígeno capaz de catalizar agua o iones de hidróxido en oxígeno bajo un potencial aplicado en la segunda cámara (120).
25 6. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 5, en el que la segunda cámara (120) contiene una solución acuosa alcalina cuando una membrana bipolar forma la segunda interfaz (150).
7. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 5, en el que la segunda cámara (120) contiene agua o una solución acuosa ácida cuando una segunda membrana selectiva de cationes forma la segunda interfaz (150).
30 8. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que el primer electrodo (114) es un electrodo negativo y el segundo electrodo (124) es un electrodo (124) positivo.
9. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito comprenden cada una una solución de electrolito acuosa.
- 35 10. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 1, en el que al menos una de la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito comprende un complejo de coordinación como un material activo.
11. Un método para reequilibrar electroquímicamente el estado de carga en el sistema (1; 200) de batería de flujo de la reivindicación 4, el método comprende:
(a) transferir
40 (i) la primera solución electrolítica que comprende el primer material (30) activo entre la primera media celda (12) y la primera cámara (110);
(ii) la segunda solución electrolítica que comprende un segundo material activo entre la segunda media celda (11) y la tercera cámara (130); de la batería (1; 200) de flujo de la reivindicación 4;
(b) aplicar un potencial a través de la celda (100) de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en ella, de modo que el segundo electrodo (124) sea un electrodo positivo y el primer electrodo (114) es un electrodo negativo; y
45 (c) convertir agua en oxígeno y protones en la segunda cámara (120) y reducir el primer material (30) activo en la primera cámara (110) por debajo del potencial; en el que los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara (130).
- 50 12. El método de la reivindicación 11, en el que la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito comprenden cada una una solución de electrolito acuosa.

13. El método de la reivindicación 11, en el que al menos una de la primera solución electrolítica y la segunda solución electrolítica comprende un complejo de coordinación como material activo.

14. Un método para reequilibrar electroquímicamente el estado de carga en el sistema (1; 200) de batería de flujo de la reivindicación 6, el método comprende:

5 (a) transferir

(i) la primera solución electrolítica que comprende el primer material (30) activo entre la primera media celda (12) y la primera cámara (110); y

(ii) la segunda solución electrolítica que comprende un segundo material (40) activo entre la segunda media celda (12) y la tercera cámara (130); del sistema (1; 200) de batería de flujo de la reivindicación 6;

10 (b) aplicar un potencial a través de la celda (100) de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en ella, de modo que el segundo electrodo (124) sea un electrodo positivo y el primer electrodo (114) sea un electrodo negativo; y

15 (c) convertir iones de hidróxido en oxígeno y agua en la segunda cámara (120) y reducir el primer material (30) activo en la primera cámara (110) bajo el potencial, mientras convierte agua en protones e iones de hidróxido en la membrana bipolar;

en el que los protones migran a la segunda solución electrolítica en la tercera cámara (130) y los iones de hidróxido migran a la segunda cámara (120).

20 15. El método de la reivindicación 14, en el que la primera solución de electrolito y la segunda solución de electrolito comprenden cada una una solución de electrolito acuosa, al menos una de las cuales comprende un complejo de coordinación como material activo.

1 →

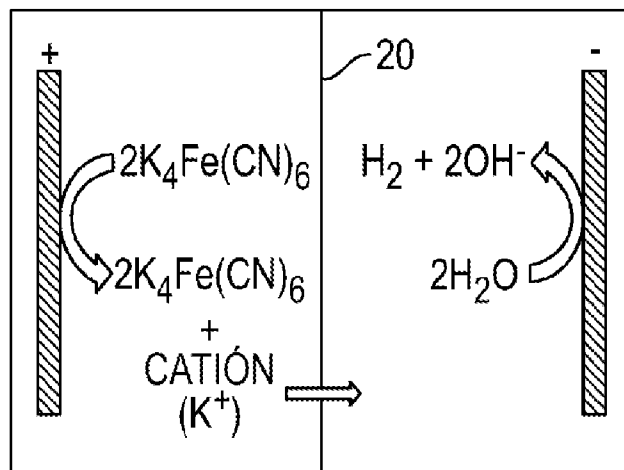


FIGURA 1

1 →

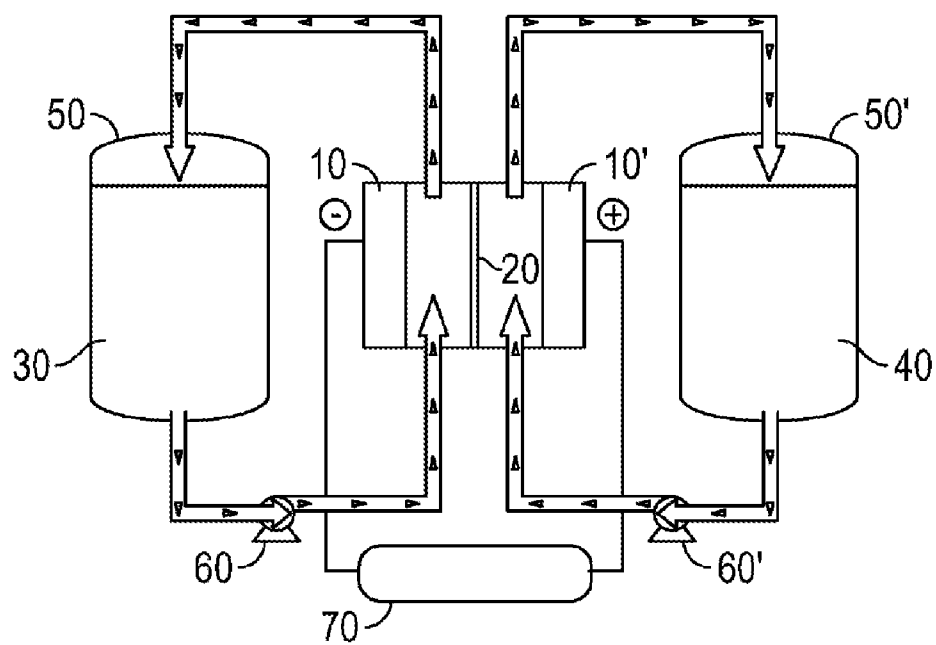


FIGURA 2

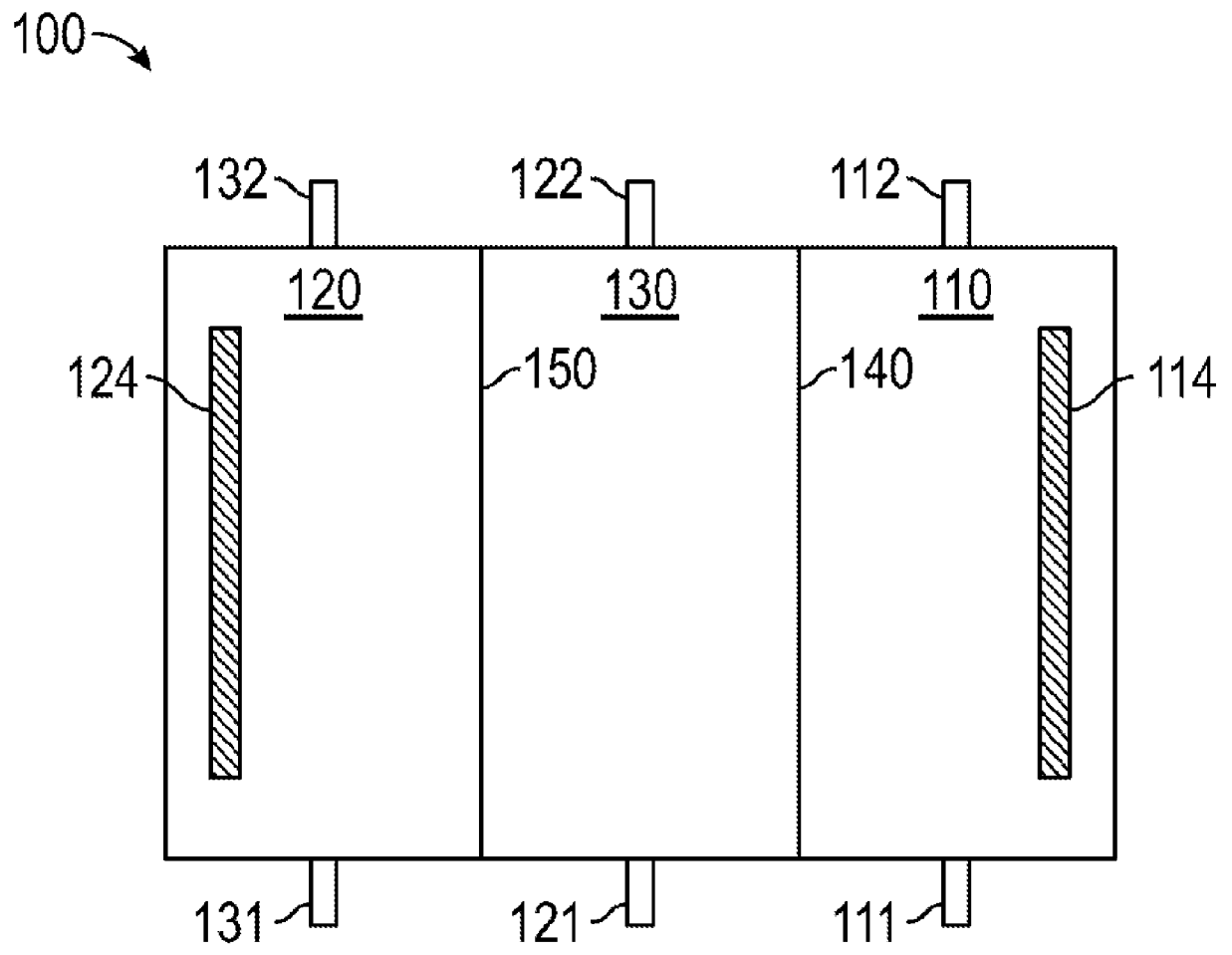


FIGURA 3

100

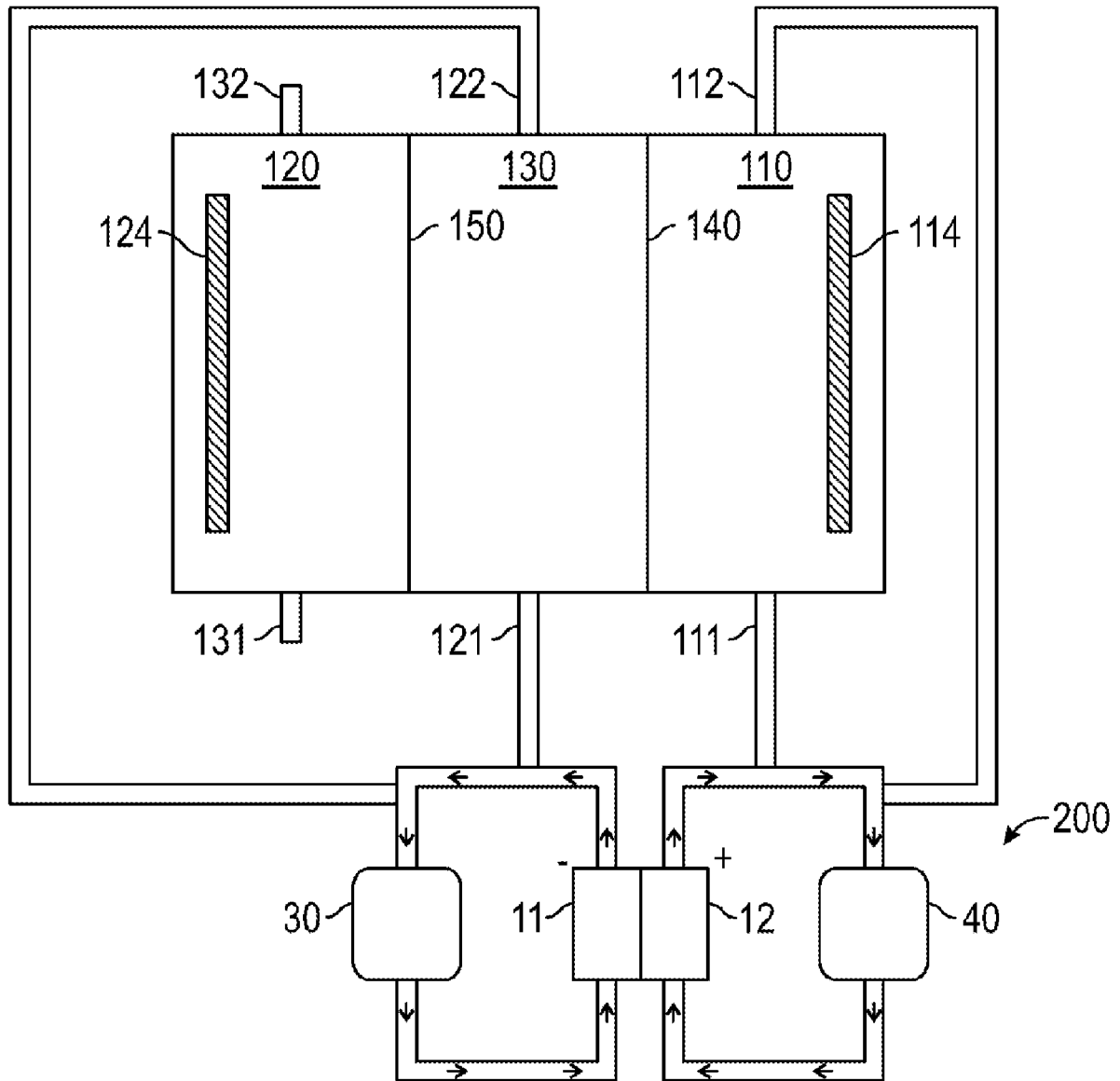


FIGURA 4

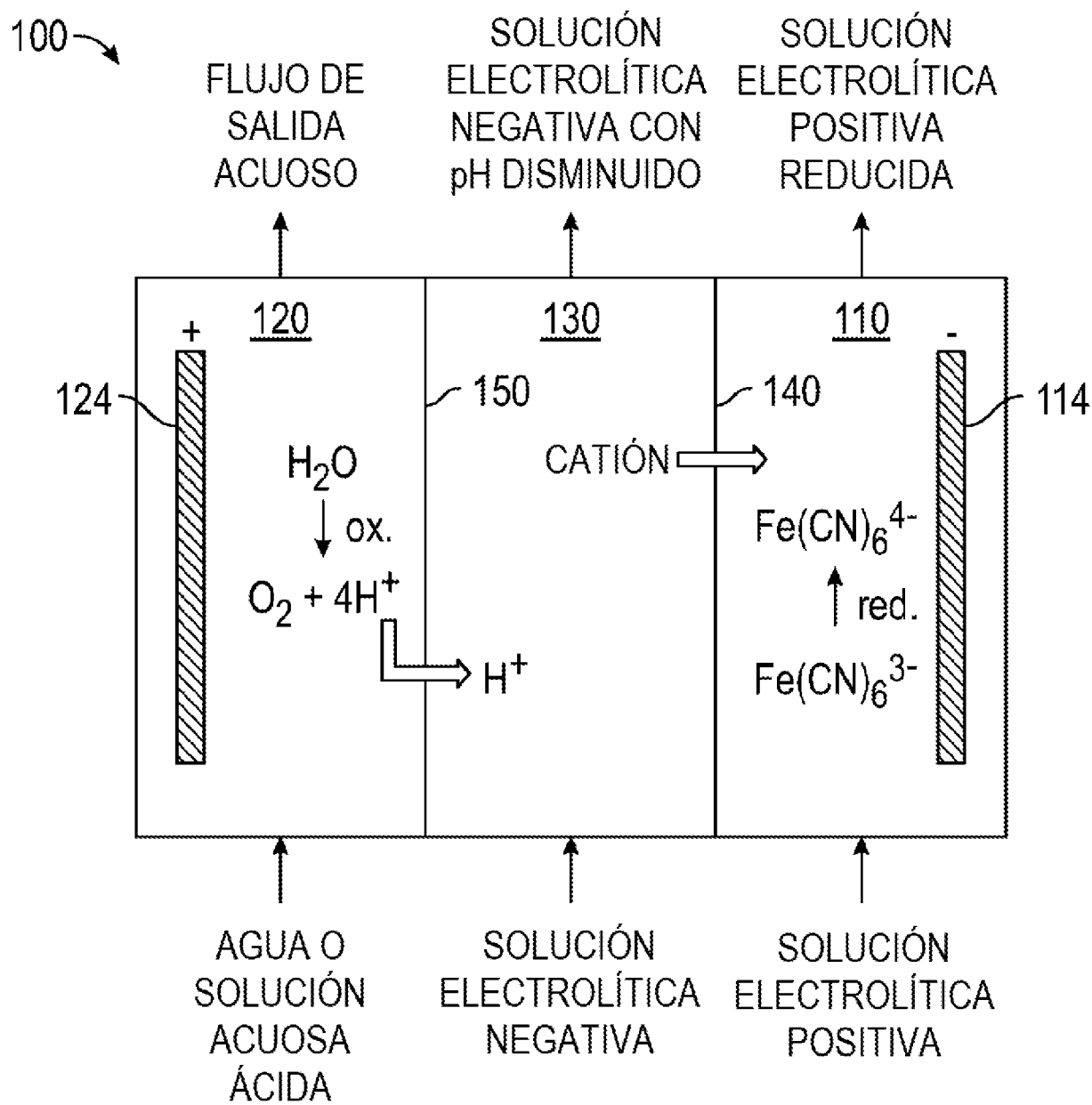


FIGURA 5

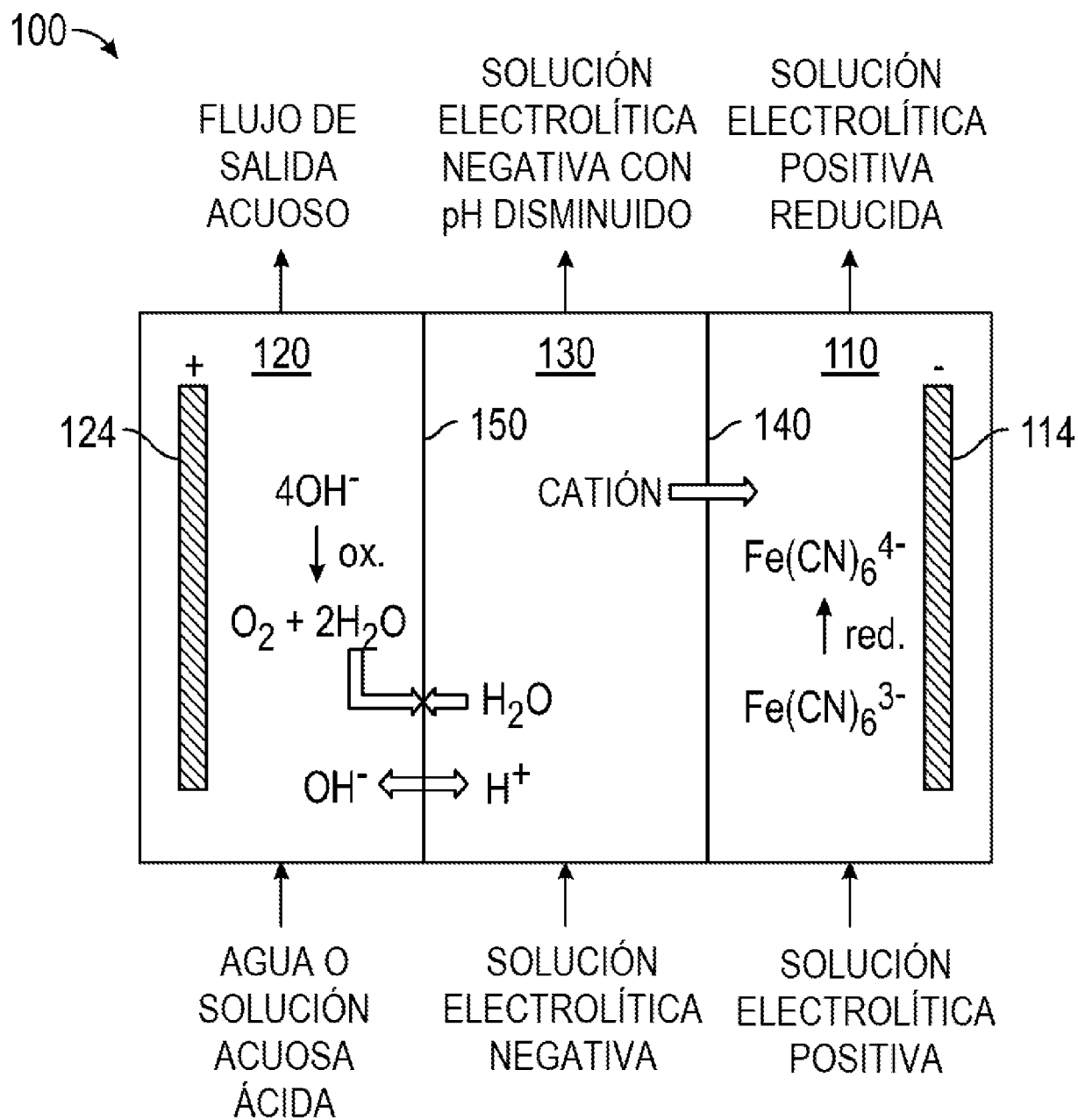


FIGURA 6

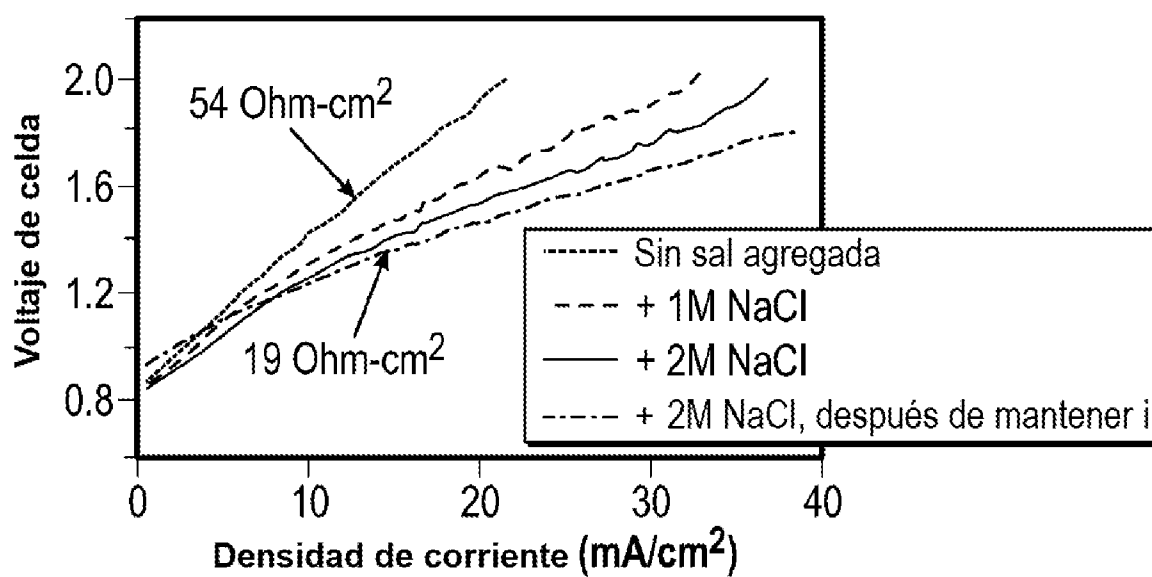


FIGURA 7

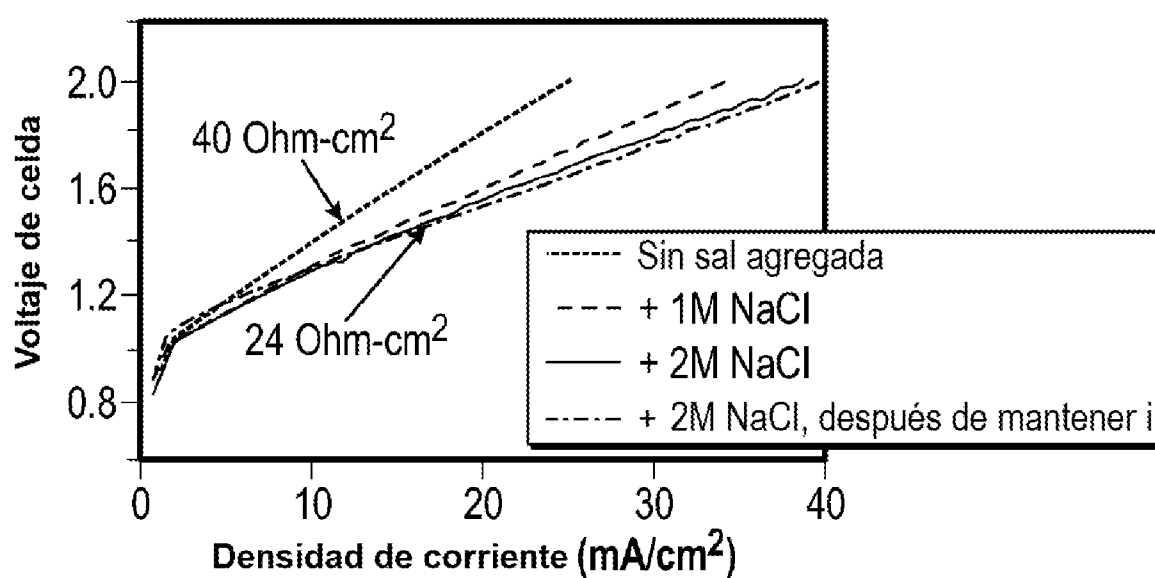


FIGURA 8

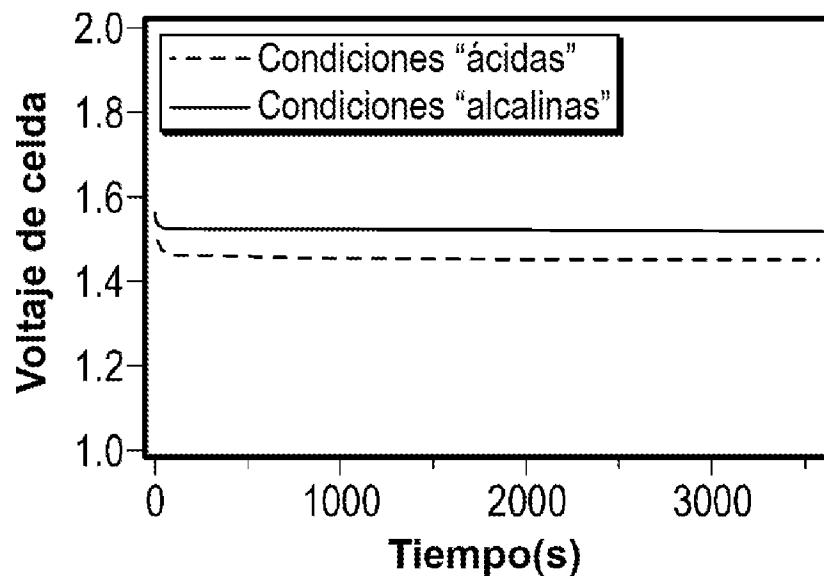


FIGURA 9

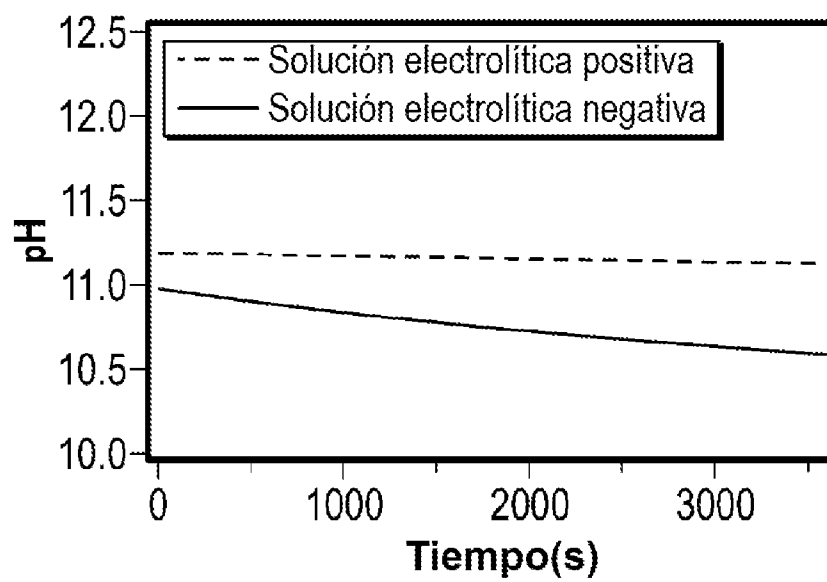


FIGURA 10

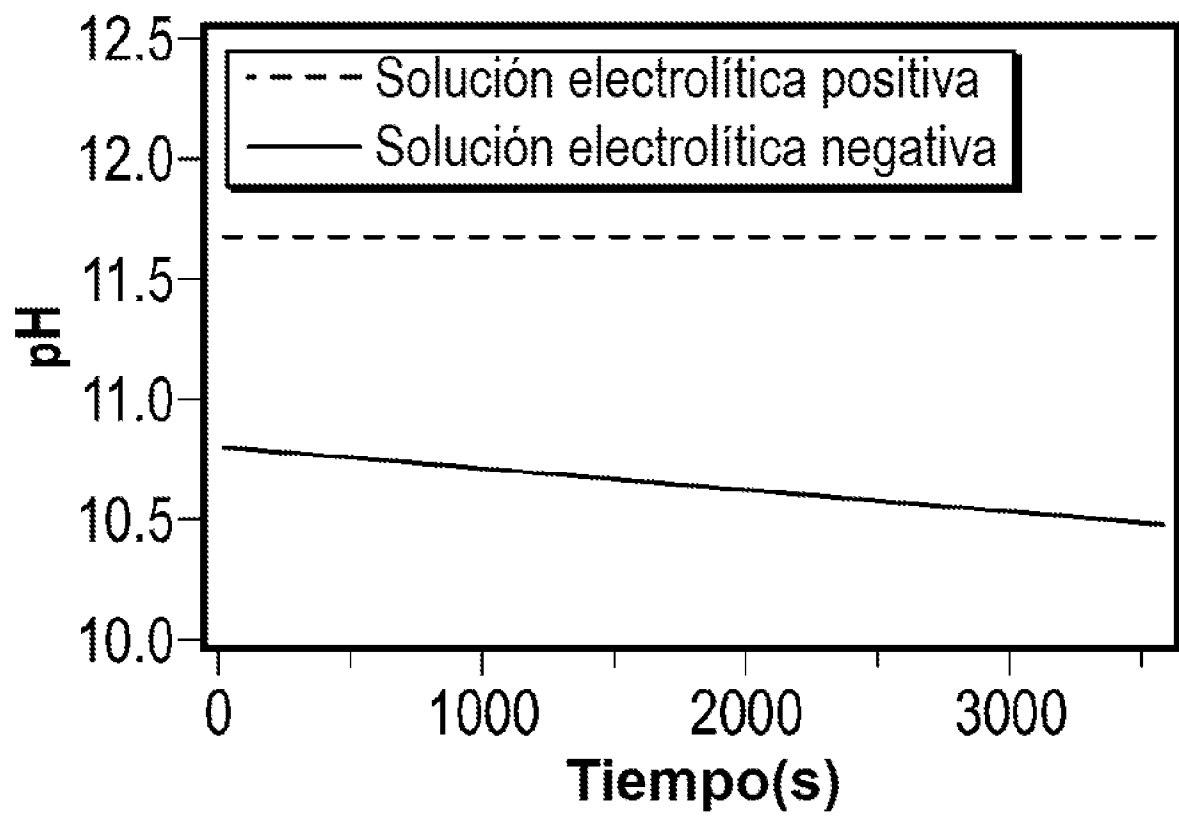


FIGURA 11